LIBRARY
BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
FROM H. H. Smith
545.7
CALL NO. B88 ACC. NO. 100367
G.

Brigham Young Academy.
Acc. No. 121
Section 24
Shelf 7
No. 21

545.7
B88
G
CALL NO. ACC. NO.

AUTHOR Bunsen

TITLE Gasometrische Methoden

DATE

100367

#

GASOMETRISCHE

METHODEN.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

QD
121
.B93
1877

GASOMETRISCHE

METHODEN

VON

ROBERT BUNSEN.

ZWEITE

UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE.

MIT 70 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1877.

Die Herausgabe einer Uebersetzung in französischer und englischer Sprache, sowie in anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

VORWORT

ZUR

ERSTEN AUFLAGE.

Es lag ursprünglich nur in der Absicht des Verfassers der vorliegenden Schrift, die in seinen Arbeiten zerstreuten gasometrischen Methoden übersichtlich zusammenzustellen und dadurch dem Gebrauche zugänglicher zu machen. Bei der Ausführung dieses Planes stellte sich indessen sehr bald das Bedürfniss heraus, manche der zunächst nur auf specielle Fälle berechneten Verfahrungsarten durch grössere Verallgemeinerung in einem weiteren Umfange nutzbar zu machen. Dies führte zu einer Reihe zum Theil sehr langwieriger Experimentaluntersuchungen, deren detaillirtere Mittheilung nicht umgangen werden konnte, da ohne sie eine wissenschaftliche Begründung der beschriebenen Methoden unmöglich war. Die sonst so beschränkten Mittel der Gas-

analyse dürften dadurch noch manche nicht unerhebliche Bereicherung erfahren haben. Zu den drei Gleichungen, welche der Verfasser benutzt hat, um das unbekannte Mengenverhältniss dreier brennbarer Gase von bekannter Zusammensetzung zu berechnen, und von denen die später von Reiset und Regnault in ihrer trefflichen Respirationsarbeit aufgestellten Formeln nur abgeleitete Fälle sind, ist noch eine vierte vom Wasserdampfvolumen des verbrannten Wasserstoffs hergenommene Gleichung hinzugekommen. Es ist dadurch ein Mittel gewonnen, nicht allein die unbekannte Zusammensetzung und die Verdichtungsverhältnisse eines brennbaren, aus vier Elementen bestehenden Gases, sondern auch das unbekannte Mengenverhältniss von vier bekannten Gasen durch eine einzige Verbrennungsanalyse zu bestimmen. Durch dieses Hülfsmittel und die am Ende des zweiten Abschnittes benutzte Verbindung der Absorptionsanalyse mit der Verbrennungsanalyse lassen sich nunmehr noch Gemische ohne Schwierigkeit analysiren, welche zehn Gemengtheile, und unter diesen, sieben brennbare enthalten können.

Im vierten Abschnitte, der von der Gasabsorption handelt, hat der Verfasser gezeigt, dass der alten Henry'schen Hypothese, die mit

den Ergebnissen aller bisherigen Versuche in völligem Widerspruche stand, ein wirkliches Gesetz zum Grunde liegt, das sich in aller Schärfe zu erkennen giebt, wenn man auf die bei den bisherigen Untersuchungen über diesen Gegenstand unbeachtet gebliebene Thatsache Rücksicht nimmt, dass die Werthe der Absorptionscoefficienten nicht von der Substanz allein, sondern zugleich auch, und oft mehr noch, von der Temperatur abhängig sind. Die absorptiometrische Methode, welche sich auf dieses Gesetz gründet, dürfte insbesondere als Erkennungsmittel gemengter Gase eine immer grössere Bedeutung gewinnen, wenn erst die Absorptionscoefficienten für eine erheblichere Zahl von Gasen und Flüssigkeiten ermittelt sein werden. Gegenüber dem umfangreichen Material, welches in dieser Beziehung der Bearbeitung noch vorliegt, wird es daher auch hoffentlich dem Verfasser nicht zum Vorwurf gereichen, dass er die Methoden zur Bestimmung dieser Coefficienten mit besonderer Ausführlichkeit behandelt hat.

Heidelberg, im März 1857.

Robert Bunsen.

VORWORT

ZUR

ZWEITEN AUFLAGE.

In der vorliegenden zweiten Auflage sind einige Untersuchungen, die ich bis zum Erscheinen der ersten nicht vollenden konnte, benutzt worden. Manche der ursprünglichen gasometrischen Methoden haben dadurch an Einfachheit und Schärfe wesentlich gewonnen und lassen, was Bequemlichkeit und Sicherheit der Ausführung betrifft, kaum etwas zu wünschen übrig. Durch eine Verallgemeinerung der Gleichungen für die Verbrennungsanalysen ist es möglich geworden, die Zusammensetzung von Gasgemengen, die mehr als zehn bekannte mit einander gemengte Bestandtheile enthalten, noch mit hinlänglicher Genauigkeit zu bestimmen. Inzwischen genauer ermittelte in den Gleichungen vorkommende Constanten sind bei den numerischen Rechnungen berücksichtigt und diese, wo es geboten erschien, einer sorgfältigen Revision und Berichtigung unterworfen.

Heidelberg, im Juli 1877.

Robert Bunsen.

INHALT.

Seite

Erster Abschnitt. Aufsammeln, Aufbewahren und Messen der Gase 1
Zweiter Abschnitt. Gasometrische Analyse 48
A. Analyse eines Gases von unbekannter Zusammensetzung 48
1. Methyloxyd 55
2. Aethyl 58
3. Stickoxydul 60
B. Analyse von Gasgemengen 61
1. Stickstoff 71
2. Sauerstoff 79
3. Stickoxyd 94
4. Kohlensäure 99
5. Schwefelwasserstoff 111
6. Schwefelige Säure 115
7. Chlorwasserstoff 117
8. Wasserstoff 118
9. Kohlenoxyd 121
10. Methylwasserstoff 127
11. Elayl 130
12. Leuchtgas 135
Dritter Abschnitt. Specifisches Gewicht der Gase 148
Vierter Abschnitt. Absorptionserscheinungen der Gase . . . 192
A. Gesetze der Absorption 192
Bestimmung der Absorptionscoefficienten 202

Seite

1. Stickstoff in Wasser 209
2. Stickstoff in Alkohol 209
3. Wasserstoff in Wasser 210
4. Wasserstoff in Alkohol 210
5. Aethyl in Wasser 211
6. Kohlenoxyd in Wasser 211
7. Kohlenoxyd in Alkohol 212
8. Grubengas in Wasser 213
9. Grubengas in Alkohol 214
10. Methyl in Wasser 215
11. Aethylwasserstoff in Wasser 216
12. Oelbildendes Gas in Wasser 217
13. Oelbildendes Gas in Alkohol 218
14. Kohlensäure in Wasser 219
15. Kohlensäure in Alkohol 220
16. Sauerstoff in Wasser 220
17. Sauerstoff in Alkohol 225
18. Stickoxydul in Wasser 225
19. Stickoxydul in Alkohol 226
20. Stickoxyd in Alkohol 227
21. Schwefelwasserstoff in Alkohol 227
22. Schwefelwasserstoff in Wasser 230
23. Ammoniak in Wasser 231
24. Schwefelige Säure in Wasser 233
25. Schwefelige Säure in Alkohol 234
26. Chlor in Wasser 239
27. Atmosphärische Luft 239

B. Absorptiometrische Analyse 240

Fünfter Abschnitt. Diffusion der Gase 267

Sechster Abschnitt. Verbrennungserscheinungen der Gase . 306

1. Verbrennungswärme 306
2. Verbrennungstemperatur 309
3. Explosivität 332
4. Entzündungstemperatur 337
5. Unzureichende Verbrennung 340

Anhang. Tafeln zur Berechnung der Analysen 355

I. Tafel. Tension des Wasserdampfes 357
II. Tafel. Tension einer Natronhydratlösung von 7 Proc. $\mathrm{NaO,HO}$ 360
III. Tafel. Tension des Dampfes von absolutem Alkohol 362
IV. Tafel. Werthe von $1 + 0{\cdot}00366\,t$ 364

Seite

V. Tafel. Reduction von Wasserdruck auf Quecksilberdruck 370
VI. Tafel. Reduction des Barometers auf 0° C. . . . 371
VII. Tafel. Specifisches Gewicht und Volumenzusammensetzung der Gase 378
VIII. Tafel. Berechnung des Gewichtes der Gase aus dem Volumen derselben 380
IX. Tafel. Volumengehalt der atmosphärischen Luft an Sauerstoff und Stickstoff 383
X. Tafel. Absorptionscoefficienten der Gase für Wasser und Alkohol 384

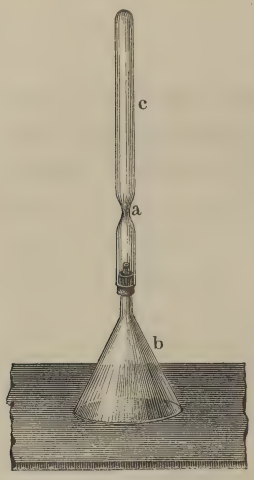
Erster Abschnitt.

Aufsammeln, Aufbewahren und Messen der Gase.

Das Aufsammeln und Aufbewahren von Gasen gehört zu den wichtigsten Operationen der gasometrischen Analyse. Es bieten sich dabei oft Schwierigkeiten dar, die nur schwer zu überwinden sind und besondere Vorsichtsmassregeln nöthig machen. Im Allgemeinen wählt man zur Aufnahme der Gase Glasgefässe von geringer Grösse, welche mit Wasser, Quecksilber oder Luft, die man durch das aufzufangende Gas verdrängt, gefüllt sind. Von diesen drei Flüssigkeiten findet das Wasser die beschränkteste Anwendung. Es treten darin Erscheinungen der Diffusion und Absorption auf, in Folge deren wandelbare Mengen von atmosphärischer Kohlensäure und von atmosphärischem Sauerstoff und Stickstoff in das abgesperrte Gas übertreten, während dieses selbst, je nach der wechselnden Löslichkeit, Mischung und Pressung seiner Gemengtheile, in das Wasser eindringt und dadurch seinerseits eine Veränderung erleidet, die sich nicht nur auf die absolute Menge, sondern auch auf das gegenseitige Verhältniss der Gemengtheile

erstreckt. Je grösser das Volumen und die absorbirende Oberfläche des Wassers im Verhältniss zur abgesperrten Gasmasse wird, um so beträchtlicher ist die Verunreinigung, welche man zu befürchten hat. Nur wo Gase von constanter Zusammensetzung eine Wassermasse anhaltend durchströmen, ist man diesen Fehlerquellen nicht ausgesetzt. Dies ist namentlich in vielen gasreichen Wasserquellen der Fall, deren freie und absorbirte Gase sich bereits zu einander in ein statisches Gleichgewicht gesetzt haben. Um aus solchen Wasserquellen, die dem Beobachter unmittelbar zugänglich sind, das Gas zu gewinnen, bedient man sich des kleinen, Fig. 1 abgebildeten Apparates. Derselbe besteht aus einem 40 bis 60 cbcm fassenden Probirröhrchen *c*, das bei *a* zur Weite eines dünnen Strohhalmes vor der Glasbläserlampe ausgezogen ist und mittelst eines gut schliessenden Korkes oder eines Röhrenstückes von vulcanisirtem Kautschuk mit dem Trichter *b* luftdicht verbunden wird. Statt des Probirröhrchens lässt sich auch eine kleine langhalsige Arzneiflasche benutzen, die man vor der Glasbläserlampe in der Mitte des Halses mit einer ähnlichen strohhalmsdicken Verengung versehen hat. Man füllt den Apparat zunächst mit dem Wasser der Quelle an. Da dies nicht ohne Luftzutritt geschehen kann, wodurch die Zusammensetzung des im eingefüllten Quellwasser diffundirten Gases geändert werden würde, so taucht man den mit der Trichtermündung nach oben gekehrten Apparat unter

Fig. 1.



den Quellenspiegel ein und saugt vermittelst einer bis auf den Boden des Probirröhrchens reichenden engen Röhre das bei der ersten Füllung mit Luft in Berührung gewesene Wasser so lange auf, bis man überzeugt sein kann, es durch anderes Wasser aus der Quelle ersetzt zu haben. Lässt man dann das Quellengas durch den Trichter in das so gefüllte Probirröhrchen aufsteigen, so ist man vor jeder Verunreinigung desselben gesichert. Werden die aufsteigenden Blasen in dem Trichterhalse oder unter der Verengerung *a* zurückgehalten, so kann man sie leicht durch Klopfen des Trichterrandes gegen eine harte Unterlage zum Aufsteigen bringen.

Nachdem der Apparat in einer kleinen Schale aus der Quelle entfernt ist, schmilzt man das Röhrchen bei *a* ab, was ohne Schwierigkeit mit der Löthrohrflamme geschehen kann, mittelst deren man zugleich die Feuchtigkeit an der abzuschmelzenden Stelle durch Erwärmen vorher entfernt. Da die im Trichter über dem Niveau der Schale emporragende Wassersäule den Druck des Gases gegen den der Atmosphäre verringert, so hat man ein Aufblasen des Glases an der abzuschmelzenden Stelle nicht zu befürchten. Um beide Hände bei dem Abschmelzen frei zu behalten, bedient man sich des Fig. 2 abgebildeten Löthrohres. Das kleine, als Lampe dienende Gefäss *a* fasst nur ungefähr 3 grm. Oel und ist mittelst einer kleinen Hülse *b*, durch welche die

Fig. 2.

Löthrohrspitze gesteckt wird, mit dieser durch einen etwas biegsamen Draht verbunden. Durch geringes Biegen dieses Drahtes gelangt man leicht dahin, der Löthrohrflamme bei dem Blasen die gehörige Lage und Beschaffenheit zu geben. Der Kork *c* dient als Mundstück, um den ganzen Apparat mit den Zähnen allein halten und regieren zu können. Man hat auf diese Weise den Vortheil, die Flamme in jedem Augenblick horizontal, vertical oder transversal richten zu können, da die Stellung der Löthrohrspitze zur Lampe in jeder dieser Lagen dieselbe bleibt, wie man auch das kleine Instrument halten mag.

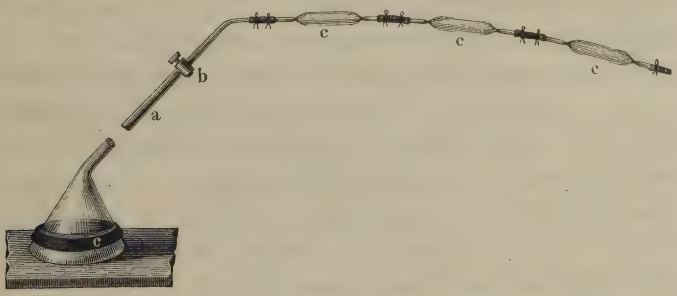
In Ermangelung der kleinen ausgezogenen Gefässe lassen sich zur Noth auch gewöhnliche Arzneiflaschen anwenden, die auf die eben beschriebene Weise gefüllt werden. Man entfernt den Trichter unter dem Niveau der Quelle und ersetzt ihn durch einen befeuchteten gesunden, gut schliessenden Kork, der mit einer ebenfalls befeuchteten dünnen Kautschukplatte überzogen ist. Dabei wird der Verschluss unter dem Wasser so bewerkstelligt, dass keine Flüssigkeit über dem Korke im Gefässe zurückbleibt. Schneidet man den letzteren dicht über dem Halse des Gefässes ab, und überzieht man ihn, nachdem er sorgfältig abgetrocknet ist, mit einer Schicht möglichst feinen Siegellacks, so ist keine Luftverunreinigung möglich, wenn nicht anders der Siegellacküberzug durch Erschütterungen oder raschen Temperaturwechsel Risse erhält.

Auch Gase, die aus Kraterseen, Geisirn oder Kochquellen entweichen, lassen sich gewöhnlich vermittelst des beschriebenen Verfahrens auffangen; nur wird es dabei oft nöthig, den kleinen Apparat an einem längeren Stabe zu befestigen, um nicht von den in solchen Quellen fast nie fehlenden periodischen Dampferuptionen zu sehr in der Nähe belästigt zu werden. Wird das Gas in solchen

heissen Quellen unter der Röhrenverengerung *a* zurückgehalten, so dass es sich im Trichter, ohne aufzusteigen, ansammelt, so treibt man es leicht dadurch empor, dass man den Apparat abwechselnd in das heisse Wasser eintaucht und wieder in die kältere Luft emporzieht. Die bei dem Eintauchen durch die Erhitzung ausgedehnte Luft treibt dann eine kleine Menge Wasser durch die Röhrenverengerung und saugt dafür bei der Abkühlung in der Luft eine entsprechende Menge Gas auf.

Häufig sind Quellen, besonders in vulcanischen Districten so unzugänglich oder in so heftigem Sieden und Aufwallen begriffen, dass sich der Quellenspiegel nicht unmittelbar erreichen lässt. Man wendet dann den Apparat Fig. 3 an, der auch zum Aufsammeln von Gasen

Fig. 3.



aus dem Bodenschlamme natürlicher Gewässer dienen kann. Er besteht aus einem mit dem Bleigewicht *c* beschwerten Trichter, von dessen Stiele ein mittelst vulcanisirten Kautschuks befestigtes Zinnrohr *a* ausläuft, mit welchem hinter dem Hahn *b* die Sammelröhrchen *ccc* verbunden sind. Ist der Apparat in die Quelle gesenkt und durch Aussaugen der Luft bis zum Hahn *b* mit Wasser gefüllt, so lässt man das aufzufangende Gas in den Trichter so lange aufsteigen, bis es sich unter einer den Atmosphären-

druck überwiegenden Pressung befindet. Man öffnet sodann den Hahn *b* und lässt dasselbe durch die Sammelröhren *ccc* so lange strömen, bis man überzeugt sein kann, alle atmosphärische Luft verdrängt zu haben. Die 40 bis 60 cbcm fassenden Röhrchen, deren ausgezogene Enden an der zum Abschmelzen bestimmten Stelle etwas verdickt und verengt sind und deren man drei bis vier zugleich anwenden kann, sind durch Röhren von vulcanisirtem Kautschuk luftdicht mit einander verbunden. Sie werden, nach vorgängiger Erwärmung, an der ersten und letzten Kautschukverbindung durch Klemmschrauben luftdicht verschlossen, und endlich, sobald ihre Temperatur wieder so weit gesunken ist, dass der äussere Luftdruck den inneren ein wenig überwiegt, der Reihe nach abgeschmolzen.

Gase, welche aus Gesteinsspalten, Krateröffnungen, Gletscherklüften, Schachtöfen u. s. w. hervorströmen, lassen sich, selbst wenn ihre Pressung die der Atmosphäre nur um 0,1 mm Quecksilberdruck überwiegt, auf gleiche Weise ohne Verunreinigung aufsammeln, wenn man ein Rohr in die Tiefen, aus welchen man die gasförmigen Producte schöpfen will, niedersenkt. Selbst wenn die Verengungen der vorgelegten Röhrchen kaum das Kaliber einer gewöhnlichen Stricknadel erreichen, strömt das Gas bei jener Pressung noch leicht und rasch hindurch.

Noch leichter geschieht dies bei Gasen, die mit Wasserdampfstrahlen von bedeutender Pressung zu Tage kommen, wie man solche an den Spalten und auf den Solfataren- und Fumarolenfeldern thätiger Vulcane oft in dem grossartigsten Massstabe antrifft.

Wo, wie oft in vulcanischen Gegenden, grosse Dampfmassen abwechselnd mit kochendem Wasser aus Oeffnungen hervorgeschleudert werden, und der umliegende, siedend heisse Schlammboden nur von einer dünn erhärteten

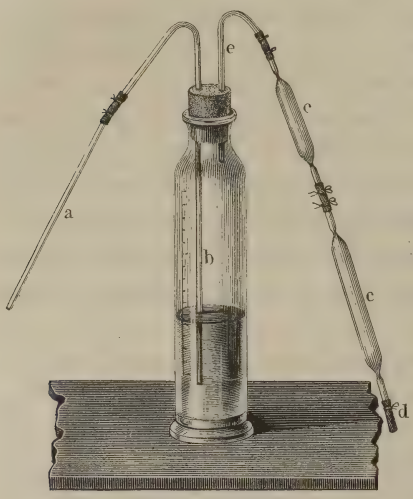
Thonkruste überlagert wird, ist das Aufsammeln von Gasen mit grossen Unbequemlichkeiten verknüpft. Unter solchen Umständen erheischt es die Vorsicht, die Festigkeit des Grundes zuvor mit einer Stange zu prüfen, um sich erforderlichen Falles vor den oft plötzlich andringenden, siedend heissen Dampfmassen einen Rückzug zu sichern. Diese Vorsicht ist besonders auf den trügerischen Solfatarenfeldern Islands zu empfehlen. Enthalten solche Gase, wie gewöhnlich, Schwefelwasserstoff, Salzsäure oder schweflige Säure, welche von Zinn oder Blei zersetzt werden, so müssen die sonst am besten aus diesen Metallen bestehenden Ableitungsröhren durch Glasröhren ersetzt werden.

Lässt sich keine zum Experimentiren geeignete Dampfquelle ausfindig machen, so gelingt es bisweilen, eine solche künstlich zu erzeugen. Es genügt gewöhnlich schon, vermittelst eines Stabes ein Loch in den heissen, erweichten Fumarolenthon zu stossen, um sogleich einen Gas- und Dampfstrahl hervorzurufen.

Wird das Ableitungsrohr in ein solches Loch eingesenkt und der umgebende Thon daran festgestampft, so lässt sich das Auffangen des Gases ohne Schwierigkeit auf folgende Art bewerkstelligen. Man leitet den durch das eingestampfte Rohr *a*, Fig. 4 (a. f. S.), abgeleiteten Dampfstrom in den getheilten und kalibrirten Glascylinder *b*, der zur Hälfte mit Wasser angefüllt ist. Die Dämpfe werden dann durch dies möglichst kalt erhaltene Wasser völlig condensirt, während das mitgeführte Gas, sobald das Wasser damit gesättigt ist, seine Zusammensetzung unverändert beibehält und die Luft aus dem Cylinder und den bei *d* unter Wasser mündenden Sammelröhren *cc* verdrängt. Nicht selten kommt es vor, dass das Volumen der permanenten Gase gegen das der Dämpfe

sehr zurücktritt und die Sperrflüssigkeit schon durch die eingeleiteten Dämpfe ins Kochen geräth, bevor die in dem Apparate befindliche Luft durch das zugeführte geringe Gasvolumen völlig verdrängt ist. In diesem Falle bleibt nichts übrig, als den ganzen Apparat mit Wasser anzufüllen, welches zuvor mit dem aufzufangenden Gase durch Einleiten des Dampfstromes gesättigt worden. Auf diese Weise kann man meistens die gegen den Boden geneigten Sammelröhrchen völlig mit dem Gase angefüllt erhalten, ehe die Sperrflüssigkeit ins Kochen geräth. Es ist dann kaum nöthig, das Gas noch eine Zeit lang durch die Sammelröhren streichen zu lassen, bevor man dieselben mit dem Löthrohr abschmilzt.

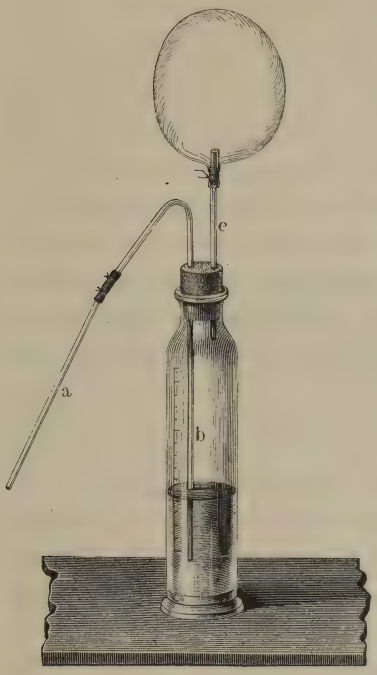
Fig. 4.



Zur Lösung nicht unwichtiger Fragen über die Theorie der vulcanischen Erscheinungen ist es von grossem Interesse, das Volumenverhältniss vulcanischer Gase zu den gleichzeitig mit denselben hervordringenden Wasserdämpfen annähernd zu schätzen. Man wendet dazu gleichfalls den Apparat Fig. 4 an. Derselbe wird bis zu einer gewissen Höhe mit kaltem Wasser angefüllt, unter dessen Oberfläche das Dampfzuleitungsrohr, einige Millimeter tief, mündet. An dem Ableitungsrohr *e* befindet sich statt der Sammel-

röhrchen ein starker, aus Collodium gefertigter Ballon von bekanntem Inhalt, Fig. 5, welcher luftdicht aufgesteckt wird. Sobald man das Zuleitungsrohr mit der in die zugestampfte Dampfquelle gesenkten Röhre verbunden hat, beobachtet man die Zeitdauer, welche zur Gasfüllung des Ballons erforderlich ist und liest an der Theilung des Messcylinders *b* das Volumen des wieder erkalteten condensirten Wassers ab, indem man während der Dauer des Versuches das die Dämpfe und Gase zuführende Rohr nach und nach so weit aus einer dasselbe luftdicht umschliessenden vulcanisirten Kautschukröhre emporzieht, dass es niemals tiefer als einige Millimeter unter der Wasseroberfläche des Cylinders *b* mündet. Aus dem Volumen des condensirten Wassers und aus dem im Ballon gemessenen Gase ergiebt sich dann das gegenseitige Verhältniss beider mit hinlänglicher Annäherung. Um zugleich die Pressung des entweichenden Dampf- und Gasstromes zu ermitteln, darf man nur das frei in die offene Dampfquellenmündung gesenkte Zuleitungsrohr in die zum Kochen erhitzte Sperrflüssigkeit des Cylinders bis zu dem Punkte untertauchen, wo die Gasblasen durch das Wasser

Fig. 5.



zu strömen aufhören. Die Tiefe der beobachteten Einsenkung giebt die treibende Druckdifferenz an, unter welcher das Gas oder der Dampf ausströmt.

Viele Flüssigkeiten erleiden in Temperaturen, welche über ihrem Kochpunkte liegen, eine Zersetzung, bei der sich gasförmige Producte entwickeln. Will man diese zur Untersuchung aufsammeln, so nimmt man die Zersetzung in einer etwas mehr als federkielweiten Glasröhre, Fig. 6, von 1 bis 2 mm Wandstärke vor. Man zieht diese mit der Zersetzungsflüssigkeit gefüllte Röhre zu einer verdünnten Haarröhre *a* aus, die man mit dem Löthrohr nach dem Austreiben der Luft hermetisch verschliesst. Die Röhre wird im Wasser-Luft- oder Oelbade erhitzt und bei *β* mit einem Feilstrich versehen. Es hängt das Gelingen des Versuches wesentlich von der Feinheit der ausgezogenen Haarröhre ab. Ist diese so weit, dass das comprimirte Gas sehr rasch entweichen kann, so wird das Rohr bei dem Oeffnen, wahrscheinlich in Folge eines Stosses der sich plötzlich ausdehnenden Gase, zertrümmert, oder das Kautschukrohr aufgeblasen. Ist die Operation gelungen, so verbindet man mit dem zugeschmolzenen Ende der erkalteten Röhre mittelst einer engen sehr dickwandigen Kautschukröhre *c* das mit Quecksilber gefüllte aus einer

Fig. 6.

Thermometerröhre gebogene Ableitungsrohr *b*. Die Kautschukröhre erhält drei Ligaturen, von denen die beiden unteren an dem ausgezogenen Theile der Glasröhre so angelegt werden, dass der Feilstrich β in der Mitte zwischen beiden sich befindet. Bricht man die im Kautschukrohr steckende Spitze am Feilstrich β ab, so tritt, wenn die mittlere Ligatur gelöst wird, das comprimirte Gas in das Ableitungsrohr *b*, mittelst dessen es in beliebige Gefässe übergefüllt werden kann. Kann es den Umständen nach nicht vermieden werden, das entweichende Gas über Wasser aufzufangen, so ist die durch Diffusion aus einer solchen wässerigen Sperrflüssigkeit bedingte Luftverunreinigung sehr lästig. Man ersetzt in diesem Falle das reine Wasser durch eine Lösung von pyrogallussaurem Kali oder besser Schwefelkalium, welche den Sauerstoff entfernt; die nun allein noch übrig bleibende Stickstoffverunreinigung kann dann bei der Analyse leicht bestimmt und in Rechnung gezogen werden. In manchen Fällen lassen sich solche Luftverunreinigungen dadurch vermeiden, dass man das Wasser zuvor mit demselben Gase, welches aufgefangen werden soll, schüttelt.

Wo es sich darum handelt, Gase an offenen, dem Beobachter zugänglichen Orten zu schöpfen, wie es bei Untersuchungen über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft im Freien oder bei Gasgemengen in Gruben und Höhlen vorkommt, bedient man sich gewöhnlicher Arzneiflaschen von 2 bis 16 Unzen Inhalt. Der Hals dieser Flaschen wird vor der Glasbläserlampe in einer dreiviertelzölligen Entfernung von seiner Mündung etwas verdickt und dann zu einer ungefähr 2 mm weiten Verengung *a* Fig. 7 (a. f. S.), ausgezogen. Um das Ausziehen zu bewerkstelligen, muss man mit der Erhitzung da beginnen, wo der Bauch des Glases in den Hals übergeht. Bringt man

den letzteren sogleich in die Flamme, so springt er fast immer ab. Da sich der Hals beim Ausziehen in der Flamme so stark erhitzt, dass er sich nicht mit der Hand halten lässt, so fasst man denselben mit einer hinter seinen Rand geklemmten eisernen Zange, Fig. 8. Um die Flasche mit Gas zu füllen, wird die darin befindliche Luft vermittelst einer engen, bis auf den Boden eingesenkten Glasröhre so lange ausgesogen, bis man überzeugt sein kann, dass sie durch andere, von aussen nachdringende völlig ersetzt ist. Fünf bis sechs volle Athemzüge sind dazu mehr als hinreichend. Es versteht sich von selbst, dass man sich jedes Mal bei dem Ausathmen der aufgesaugten Luft von der Stelle entfernen muss, an welcher das Gas gesammelt werden soll.

Fig. 7.

Fig. 8.

Das mit einem luftdichten Kork verschlossene Glas wird darauf über der Spirituslampe etwas erwärmt und das Gleichgewicht der inneren ausgedehnten Luft mit der äusseren durch vorsichtiges Lüften des Korks wieder hergestellt. Die darauf nach dem Erkalten eintretende geringere Pressung im Inneren des Gefässes verhindert ein Aufblasen des Glases bei dem Abschmelzen des verengten Halses.

Wenn man auf hohen Bergen oder in sonst schwer zugänglichen Gegenden Gase zu sammeln hat, ist das Zuschmelzen der Gefässe, welches stets sogleich nach deren Füllung geschehen muss, mit Unbequemlichkeit verbun-

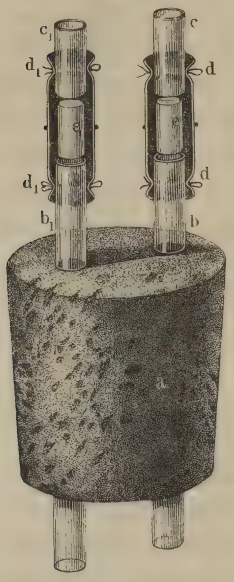
den, da es im Freien schon bei wenig bewegter Atmosphäre unmöglich wird, eine Löthrohrflamme zu handhaben. Für solche Fälle reicht es aus, sich in Ermangelung eines Zeltes mit einem grossen Plaid zu versehen, wie man es auf Gebirgsreisen zu tragen pflegt. Dieser einfache Ueberwurf, welcher auch gegen Kälte, Sturm und Regen erforderlichen Falles erwünschten Schutz gewähren kann, ist Jedem zu empfehlen, der sich mit Gasuntersuchungen in unbewohnten und gebirgigen Gegenden zu beschäftigen hat. Wenn man ein solches Tuch zeltartig an der Erde über sich ausbreitet und seine Ränder mit Steinen beschwert, um den Luftzug abzuhalten, lassen sich alle Operationen, zu denen man einer Lichtflamme bedarf, selbst bei Sturm und Unwetter im Freien ausführen. Nur auf diese Weise habe ich nach der grossen Eruption des Hekla im Jahre 1845 die Gewinnung der den Kraterspalten dieses Vulcans entströmenden Gase ermöglichen können.

Kann das aufgesammelte Gas unmittelbar zur Analyse verwandt werden, so ist es nicht nöthig, die Gefässe, worin es sich befindet, hermetisch mit dem Löthrohr zu verschliessen. Man benutzt dann eine gewöhnliche Arzneiflasche zum Auffangen, indem man den luftdichten Verschluss durch einen gesunden, weichen Kork, den man noch mit einer Kautschukplatte überziehen kann, bewerkstelligt.

Das Gas in grössern als 40 bis 100 cbcm fassenden Flaschen aufzufangen, ist wegen der Unbequemlichkeit beim Umfüllen in der Quecksilberwanne nicht zu empfehlen. Erhält man es in Flaschen überliefert, die ihrer Grösse wegen nicht unter Quecksilber gebracht werden können, so taucht man nur den Hals derselben in Quecksilber und wechselt den Kork mit einem anderen von folgender, aus Fig. 9 (a. f. S.) ersichtlicher Einrichtung. Die durch den Kautschukpfropf oder Kork *a* geführte Glasröhre *b* ist mit

der Glasröhre *c* durch eine in der Fig. 9 im Durchschnitt angedeutete Kautschukröhre *dd* luftdicht verbunden. Diese Kautschukverbindung lässt zwischen den von ihr umschlossenen Enden beider Glasröhren einen Zwischenraum, der durch ein massives Glasstäbchen *e* locker ausgefüllt wird, so dass die freie Communication der Röhren *b* und *c* sich jeden Augenblick durch Lösen oder Anziehen einer bei *e* um die Kautschukröhre gelegten Ligatur unterbrechen oder wieder herstellen lässt. Diese Vorrichtung, welche die Stelle eines Hahnes vertritt, aber eine viel grössere Sicherheit als dieser gewährt und die in wenigen Augenblicken erneuert und leicht an jeder beliebigen Stelle eines Apparates eingeschaltet werden kann, findet bei Gasuntersuchungen die mannigfachste Anwendung. Hat man den Kork, nachdem die beiden Röhren *b* und b_1 mit Quecksilber gefüllt sind, mit seinen beiden verschlossenen Kautschukhähnen unter Quecksilber luftdicht in den Hals der Flasche gesteckt und dieselbe wieder aufrecht gestellt, so lässt sich das Gas in die zur Messung bestimmten Gefässe leicht überfüllen, wenn man auf das eine Rohr c_1 einen mit Quecksilber gefüllten Trichter und in das andere *c* ein capillares, auch mit Quecksilber gefülltes Gasableitungsrohr mittelst einer Kautschukverbindung einsetzt. Durch Oeffnen oder Schliessen der um *e* gelegten Ligaturen kann dann ein Gasstrom vermittelst

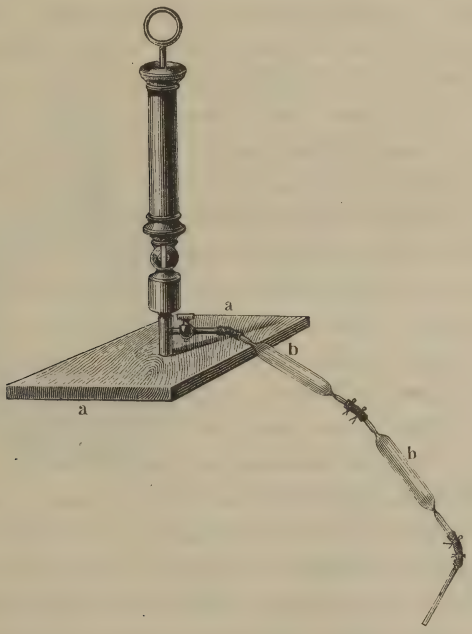
Fig. 9.



des aufgesteckten Ableitungsrohres beliebig ausgetrieben und wieder unterbrochen werden.

Gase aus engen, unzugänglichen Räumen müssen, wenn sie nicht unter einer gewissen Pressung hervordringen, mit Hülfe eines Aspirators oder einer Hand-Luftpumpe aufgesogen werden. Die kleine Pumpe, Fig. 10, reicht für alle Zwecke aus. Das Instrument wird in der

Fig. 10.



Mitte eines kleinen Brettes *a a*, auf welches man sich während des Auspumpens stellt, festgeschraubt und das Gas durch das früher beschriebene System von Sammelröhrchen *b b* bis zur gänzlichen Verdrängung der Luft aufgesaugt.

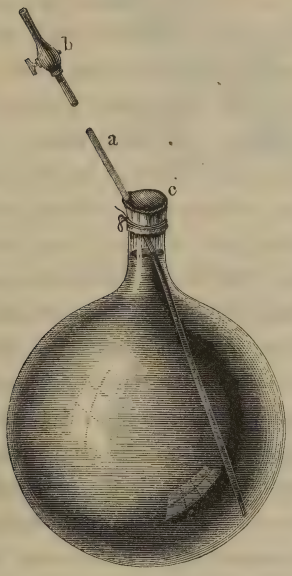
Aus festen in Wasser löslichen Körpern, welche, wie z. B. das bekannte Knistersalz von Wieliczka, Gas in

ihren Poren eingeschlossen enthalten, lässt sich dasselbe ohne Schwierigkeit gewinnen, wenn man dabei auf folgende Art verfährt: 15 bis 20 Litres Wasser werden in einem offenen Kessel durch anhaltendes Kochen von aller Luft befreit und bei einer Temperatur erhalten, welche noch gerade hinreicht, um ein gelindes Aufwallen an der dem Feuer am meisten ausgesetzten Stelle des Kessels zu bewirken. Die oben beschriebene, 40 bis 50 cbcm fassende, bei *a* Fig. 1 verengte Glasröhre wird sammt dem daran befindlichen Trichter mit dem heissen ausgekochten Wasser angefüllt und die Trichteröffnung auf den Boden des Kessels gestellt. Wirft man das Knistersalz in das kochende Wasser, indem man den Trichter darüberstülpt, so löst es sich und entlässt sein Gas in das zum Auffangen dienende Gefäss *c*. Hat sich das Wasser unterhalb des Trichters mit Salz gesättigt, so bewegt man denselben in senkrechter Richtung etwas auf und nieder, wodurch das gesättigte Lösungsmittel entfernt und durch neues noch nicht gesättigtes aus dem Kessel ersetzt wird. Sobald sich das Sammelröhrchen mit Gas gefüllt hat, wird es an der ausgezogenen Stelle abgeschmolzen.

Bei vielen Untersuchungen handelt es sich darum, in Flüssigkeiten absorbirte Gase ihrem Volumen und ihrer Zusammensetzung nach zu bestimmen. Die Natur der in Quellen, Flüssen, Sümpfen und Meeren diffundirten Atmosphäre, die Veränderungen, welche diese Atmosphäre nach der Tiefe hin erleidet, die Beziehungen, in denen sie zu der darin lebenden Thier- und Pflanzenwelt steht, lassen sich nur auf diesem Wege ermitteln. Um das Wasser zu solchen Untersuchungen in verschiedenen Tiefen zu sammeln, senkt man mittelst einer Stange oder einer mit Bleigewichten beschwerten Schnur die mit Wasser gefüllte Digerirflasche (Fig. 11) bis in die zu untersuchende Wasser-

schicht hinab und saugt vermittelst einer bis auf den Boden der Flasche hinabreichenden Röhre von Guttapercha *a* das Wasser aus der Digerirflasche so lange auf, bis es vollständig durch anderes aus der zu untersuchenden Wasserschicht ersetzt ist. Um bei den Unterbrechungen des Aufsaugens einen Rückfluss des Wassers im Rohre zu verhindern, dient ein Hahn *b* oder ein kleines Röhrenstück von vulcanisirtem Kautschuk, das man durch Zusammendrücken mit den Fingern schliessen kann. Die Digerirflasche selbst ist ventilartig mit einer vulcanisirten Kautschukplatte *c* überbunden, die vermöge ihrer Elasticität dem Rohr einen seitlichen Durchgang gestattet, nach dem Herausziehen desselben aber die Mündung vollständig wieder verschliesst. Die an der beabsichtigten Stelle gefüllte Flasche lässt sich daher nach Entfernung des Saugrohrs verschlossen aus der Tiefe emporziehen. Ist dies geschehen, so verbindet man rasch mit der Flasche den beschriebenen Kautschukhahn *a*, Fig. 12 (a. f. S.), den man mit ausgekochtem Wasser anfüllt, und verschliesst. Auf denselben wird die mit etwas Wasser gefüllte Röhre *b* gesetzt, und mit dieser eine zweite getheilte Röhre *c* ebenfalls vermittelst eines Kautschukrohrs *d* verbunden. Man neigt nun den Apparat so weit, dass etwas Wasser in den

Fig. 11.

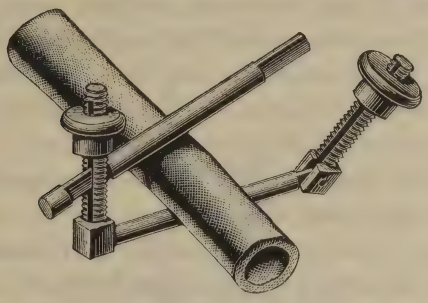


Bauch der Kugel *b* tritt, und kocht, während der Hahn *a* geschlossen und das Rohr *d* geöffnet bleibt, so lange, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben und durch Wasserdampf ersetzt ist, worauf man das vulcanisirte Kautschukröhrchen *e* vermittelst einer Ligatur oder Klemmschraube verschliesst. Oeffnet man nach dem Erkalten des Apparates den Hahn *a*, so geräth das etwas erwärmte Wasser in der Digerirflasche augenblicklich ins Kochen, und beginnt sein Gas in den luftleeren Raum zu entlassen. Erwärmt man ohngefähr anderthalb Stunden lang, ohne die Temperatur 90° C. zu überschreiten, wobei die Flüssigkeit der Digerirflasche stets in starkem Kochen bleibt, so darf man überzeugt sein, alles Gas, das unter den angegebenen Umständen stets nur mit kochendem Wasser in Berührung kommt, ausgetrieben zu haben. Man kann dann leicht in dem Bauche der Digerirflasche durch vorsichtiges Erwärmen die Dämpfe so weit ausdehnen, dass sich das ausgekochte Wasser genau bis an die Ligatur *d* erhebt. In dem Augenblick, wo dies der Fall ist, schliesst man die Ligatur, entfernt die Röhre *c* von dem Fortsatze *b* und öffnet sie unter Quecksilber durch Lüften der Ligatur bei *e*, um das erhaltene Gas an der Röhrentheilung zu messen. Statt des Kautschukhahns kann man sich noch besser einer Klemmschraube bedienen, deren Einrichtung aus beistehender Fig. 13 ersichtlich ist.

Fig. 12.

Oft tritt der Fall ein, dass sich in den fortschreitenden Phasen eines Zersetzungsprocesses die Natur der gas-

Fig. 13.

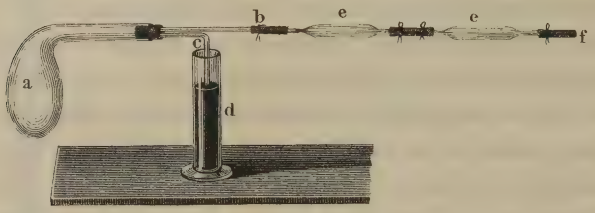


förmigen Educte ändert, wie z. B. bei Untersuchungen über Verkohlungsprocesse oder bei den Verbrennungs- und Zersetzungserscheinungen, welche in den Gichten eines Ofenschachts auftreten. Dann bietet sich nicht selten die Aufgabe dar, während der ganzen Dauer solcher Zersetzungsprocesse eine Reihe von Gasproben aufzufangen. Um dies in den verschiedenen Tiefen eines Ofenschachts zu bewerkstelligen, wendet man den Seite 5 beschriebenen Apparat Fig. 3 an, dessen Zuführungsrohr durch eine lange schmiedeeiserne, mehrere Zoll weite Röhre ersetzt wird. Diese Röhre wird vermittelst eines Gerüstes vertical in der Mitte des Schachts auf der obersten Kohlengicht aufgerichtet, so dass das Niedersinken derselben mit dem Gichtengange gleichen Schritt hält. Von dem oberen Ende der eisernen Röhre läuft ein angelöthetes daumendickes Zinnrohr an den Ort herab, wo man den Apparat zum Aufsammeln der Gase aufgestellt hat. Indem man die vorgelegten Sammelröhren von Zeit zu Zeit abschmilzt und durch andere ersetzt, lassen sich leicht aus jeder Tiefe des Ofens Gasproben schöpfen. Die flüchtigen condensirbaren Producte

findet man in einem vorgelegten graduirten Cylinder, den man ebenfalls von Zeit zu Zeit wechseln kann. Verbindet man mit dem letzten Sammelrohr ein Glasrohr, das man senkrecht in Wasser eintaucht, so lässt sich, wie schon oben bemerkt wurde, an der Tiefe derjenigen Einsenkung, bei der die Gasentwickelung aus dem Rohr aufhört, die Grösse der Pressung messen, welche die Gase an der Stelle der Röhrenmündung im Ofenschacht besitzen.

Hat man Gase von wechselnder Zusammensetzung, welche sich aus einem verschlossenen Gefässe entwickeln, aufzufangen, so wählt man dazu die Vorrichtung Fig. 14. Die in der Retorte *a* entwickelten Producte entweichen anfangs gleichzeitig durch die Röhren *c* und *b*. Die erstere

Fig. 14.

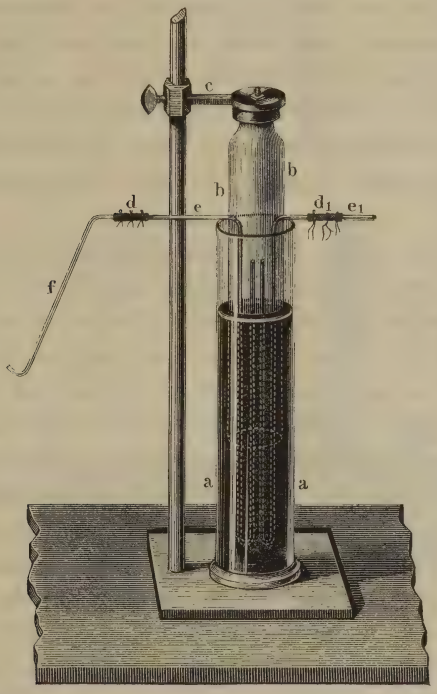


wird darauf in den Cylinder mit Quecksilber *d* getaucht, so dass der Gasstrom nur noch durch das Rohr *b* und die damit verbundenen Sammelröhrchen *ee* streicht. Will man während der Dauer des Versuchs eine Sammelröhre abschmelzen, so verschliesst man das offene Kautschukröhrchen *f* durch Zusammenpressen und senkt den Cylinder abwärts, damit durch eine Druckverminderung im Inneren des Apparates bei dem Abschmelzen der Sammelröhren ein Aufblasen des Glases verhindert wird.

Manche Untersuchungen bringen die Nothwendigkeit mit sich, mehrere Proben von einer gemeinschaftlich aufgefangenen Gasmenge zu verwenden. Um zu diesem

Zwecke ein grösseres Gasvolumen aufzufangen, von dem successiv einzelne Portionen genommen werden können, dient der Apparat Fig. 15. *a a* ist ein mit Quecksilber gefüllter Cylinder, in dem sich die Glasglocke *b b* vermit-

Fig. 15.



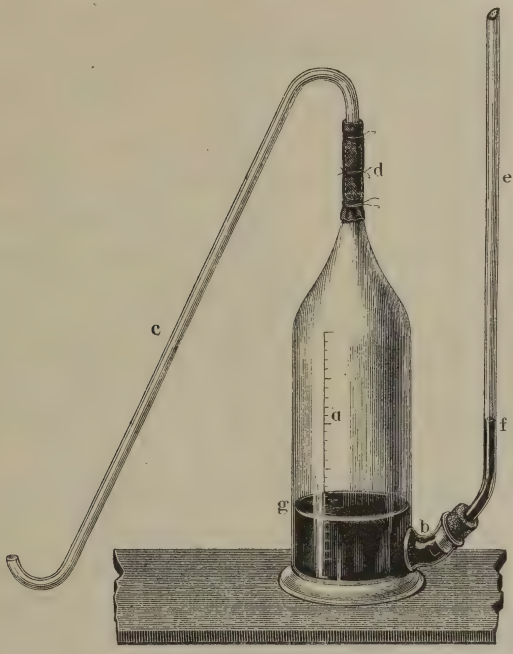
telst des Halters *c* auf und nieder bewegen lässt. In diese Glocke führen die Zu- und Ableitungsröhren $e_1 e$, deren jede mit einem Kautschukhahn $d d_1$ versehen ist. Soll die Glocke gefüllt werden, so senkt man sie so tief als möglich in den mit Quecksilber gefüllten Cylinder *a a* ein, jedoch immer nur so tief, dass die in der Glocke *b b* mündenden Röhren e, e_1 nicht unter das Quecksilber tauchen. Ist

die atmosphärische Luft aus dem Apparat durch längeres Einleiten des zu untersuchenden Gases vertrieben, so verschliesst man den Kautschukhahn *d*, zieht die Glocke in dem Masse, als sie sich füllt, aus dem Quecksilber hervor und verschliesst endlich nach vollendeter Füllung auch den Hahn d_1. Um von dem so gesammelten Gasvorrath eine Probe zu nehmen, setzt man ein capillares, mit Quecksilber gefülltes Ableitungsrohr *f* in den verschlossenen Kautschukhahn *d* luftdicht ein und öffnet denselben, während das Ableitungsrohr unter dem zur Aufnahme der Probe bestimmten Gefässe in einer Quecksilberwanne mündet.

Erfordert es die Natur der Untersuchung, ein gegebenes Volumen Gas ohne Verlust umzufüllen, so wendet man am besten das kleine Quecksilbergasometer Fig. 16 an, das vor dem eben beschriebenen überhaupt den Vorzug besitzt, weniger Quecksilber zur Füllung zu erfordern. Das Glasgefäss *a*, welches nahe am Boden mit einem aufwärts gebogenen Tubulus *b* versehen ist, steht vermittelst des Kautschukhahns *d* mit dem capillaren Ableitungsrohr *c* in Verbindung. Das Gasometer wird bei verschlossenem Kautschukhahn durch den Tubulus *b* in horizontaler Lage mit Quecksilber gefüllt, wieder aufrecht gestellt und das Gas durch den unter Quecksilber mündenden Tubulus *b* aufgefangen. Soll dasselbe ohne Verlust ganz oder theilweise übergefüllt werden, so senkt man das capillare Ableitungsrohr *c* unter das zur Aufnahme des umzufüllenden Gases bestimmte mit Quecksilber gefüllte Gefäss, steckt die Röhre *e* mittelst eines gut schliessenden Korkes so tief in den Tubulus ein, dass das Quecksilber ohngefähr bis zu dem Punkte *f* reicht, während das Quecksilberniveau im Gefässe etwas tiefer, etwa bei *g*, steht, und öffnet endlich den Hahn *d*. Man hat dann nur noch Quecksilber in

das Rohr *e* zu giessen, um das gesammte Gas oder eine beliebige Menge desselben aus der Röhre *c* austreten zu

Fig. 16.



lassen. Sollte die Kautschukröhre am Kautschukhahn nach Entfernung der Ligatur noch luftdicht schliessen, was gewöhnlich der Fall ist, so genügt ein gelindes Zusammenpressen der Kautschukröhre, um die Communication augenblicklich herzustellen, und je nach dem mehr oder weniger stark angewandten Fingerdruck die Stärke des Gasstromes auf das Feinste zu reguliren.

Da der Inhalt des Capillarrohrs nur einen verschwindend kleinen Theil von dem Volumen des Gases ausmacht, so kann man den Fehler, welcher durch das in

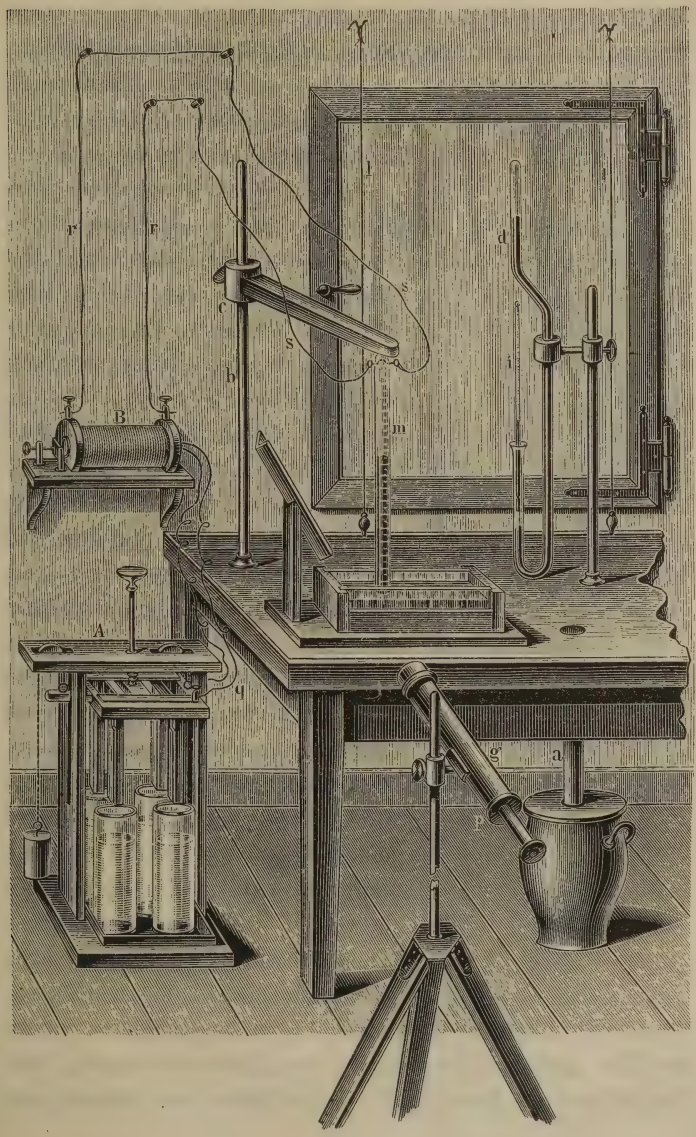
demselben zurückbleibende Gas entsteht, in den meisten Fällen ganz vernachlässigen. Will man ihn berücksichtigen, so genügt es, den Rauminhalt des Capillarrohrs mit Quecksilber auszumessen und mit in Rechnung zu ziehen.

Nachdem wir die hauptsächlichsten Mittel und Wege kennen gelernt haben, die man bei dem Aufsammeln und Aufbewahren von Gasen einzuhalten hat, können wir uns nun zu den Methoden der Gasmessung selbst wenden.

Alle gasometrischen Arbeiten müssen an einem Orte ausgeführt werden, welcher vor atmosphärischem Temperaturwechsel möglichst geschützt und dabei hell genug ist, um genaue kathetometrische Ablesungen zu gestatten. Ein nicht an geheizte Räume stossendes Zimmer mit möglichst dicken Mauern, die den directen Sonnenstrahlen nicht zu sehr ausgesetzt und mit einem oder zwei grossen nach Norden gelegenen Fenstern versehen sind, eignet sich am besten zu diesem Zweck. In einem solchen Gaslaboratorium pflegt die Temperatur kaum um mehr als 1° C. täglich zu variiren, selbst wenn im Freien plötzlich Schwankungen von 8° bis 12° C. eintreten. Die Versuche werden auf einem grossen umrandeten Tische (Fig. 17) ausgeführt, der mit einer Abflussröhre *a* für das bei dem Arbeiten verschüttete Quecksilber versehen ist, und an seinem Rande zwei feststehende 1·5 bis 2 m hohe Stative *b* trägt. An diesen befinden sich die beweglichen, mit Korkausfütterung versehenen Arme *c*, die nach verschiedenen Richtungen über den Tisch hingeführt werden können und zum Halten des Barometers *d* und des Eudiometers *m* dienen. *p* ist das zur Ablesung beider Instrumente dienende Kathetometer.

Die Volumenmessungen geschehen in Eudiometern und Absorptionsröhren, die man mit einer feinen aufgeätzten Millimetertheilung versieht, und dann kalibrirt.

Fig. 17.



Die Länge der Absorptionsröhre Fig. 18 beträgt 250 mm, ihr Durchmesser 20 mm, und der Rauminhalt ohngefähr 60 cbcm. Die bidetförmige Mündung ist, wie der Holzschnitt zeigt, mit einem kleinen Schnabel versehen, vermittelst dessen man das gemessene Gas leicht ohne Verlust in andere Gefässe unter Quecksilber überfüllen kann. Die Röhre Fig. 19 unterscheidet sich von der ersteren nur dadurch, dass sie in eine kleine, zur Aufnahme von Absorptionsmitteln dienende Retorte endigt. Das Eudiometer Fig. 20 hat bei einem Durchmesser von 20 mm eine Länge von 500 bis 600 mm und mag ohngefähr 160 cbcm fassen. Ausser diesem Instrument, welches nur eine Glasstärke von ohngefähr 2 mm zu besitzen braucht, wendet man noch zwei ganz ähnliche von etwas grösseren Dimensionen an. Das eine hat bei gleicher Weite und Glasstärke mit dem vorigen eine Länge von 700 bis 800 mm, und das andere fasst 500 bis 600 cbcm, und hat 22 mm inneren Durchmesser. In diese Röhren sind zum Durchschlagen des elektrischen Funkens zwei Platindrähte eingeschmolzen, welche an der inneren Glaswölbung des Eudiometerkopfes hinlaufen und an ihren Enden 1 bis 2 mm von einander ab-

Fig. 18.

Fig. 20.

Fig. 19.

stehen. Die Drahtunterbrechung zum Ueberschlagen des Funkens, wie es sonst gewöhnlich zu geschehen pflegte, in dem Mittelpunkt des Eudiometerkopfes freistehend anzubringen, ist unzweckmässig, da sonst die Drähte bei dem Füllen des Instrumentes mit Quecksilber oder bei dem Reinigen desselben zu leicht aus ihrer Lage gebracht werden würden.

Auf das Einschmelzen der Drähte ist besonders Sorgfalt zu verwenden und namentlich darauf zu sehen, dass sich zwischen dem Glase und Platin keine haarfeine Oeffnungen erhalten, die, ohne selbst stark comprimirter Luft einen Durchgang zu gestatten, doch eine Diffusion der eingeschlossenen Gase veranlassen können. Man vermeidet diese feinen Oeffnungen durch die Wahl einer Glassorte, deren Ausdehnungscoefficient nicht weit von dem des Platins absteht. Das Einschmelzen selbst geschieht, indem man das vor der Lampe erhitzte Glas mit der Spitze eines glühenden, der erweichten Glasmasse leicht anklebenden Platindrahtes berührt und zu einem feinen hohlen Glasfaden auszieht, welcher dicht am Glase abgeschnitten, eine kleine Oeffnung bildet, in die sich der Draht einschmelzen lässt. Um die katalysirenden Wirkungen des Platins auszuschliessen, ist es vortheilhaft, die Drähte zuvor oberflächlich dadurch zu amalgamiren, dass man sie einige Augenblicke, mit Zinkamalgam und Salzsäure in Berührung, als negative Elektroden in den Kreis einer galvanischen Kette bringt. Diese Vorsichtsmassregel ist indessen kaum nöthig, da sich das Platin sehr bald mit fremden Stoffen an seiner Oberfläche bedeckt. Bevor die Röhre mit einer Theilung versehen wird, hat man sorgfältig zu prüfen, ob keine der oben erwähnten feinen Oeffnungen neben dem eingeschmolzenen Platindraht vorhanden sind. Man füllt zu diesem Zweck das Eudiometer mit Quecksilber völlig an

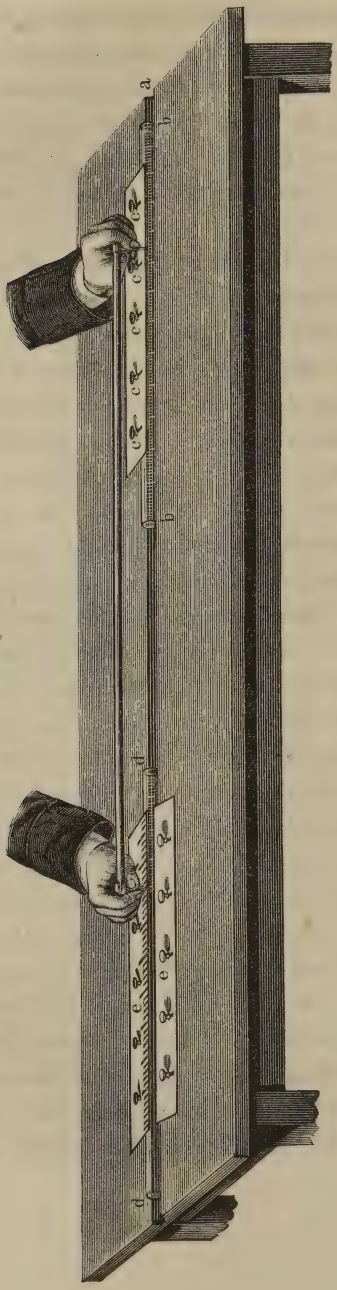


Fig. 21.

und stösst dessen offenes unten in Quecksilber mündendes Ende, so viel es die Zerbrechlichkeit des Glases gestattet, gegen den Boden der Quecksilberwanne auf. Die Quecksilbersäule erhält dadurch eine stossweise Bewegung nach unten, wodurch in ihrem oberen Theile auf Augenblicke ein luftleerer Raum entsteht, in welchen man bei jedem Stoss ein kleines Luftbläschen von dem eingeschmolzenen Platindraht aus aufsteigen sieht, wenn das Platin mit der Glasmasse nicht luftdicht verbunden war. Halten die Röhren diese Prüfung aus, so kann man zu ihrer Theilung schreiten. Ich bediene mich zu dieser Operation einer Copirmaschine von sehr einfacher Construction.

In der Rinne *a*, Fig. 21, liegt der auf eine Röhre von sehr hartem Glase geätzte, zum Abtragen dienende Etalon *bb*. Zur Befestigung desselben dient

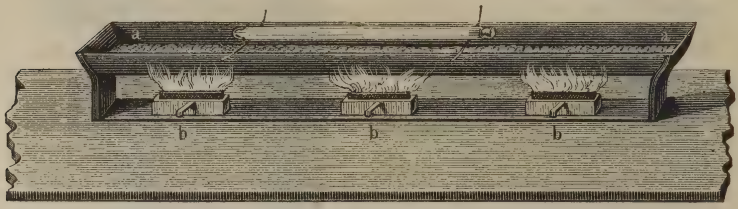
109367

ein dünnes, messingenes Lineal, welches vermittelst der Schrauben *ccc* an die Theilung so angedrückt wird, dass die Wölbung der Glasröhre über dem anliegenden Rande des Lineals noch etwas ansteigt. Die zu theilende Glasröhre *dd* befestigt man auf ähnliche Weise in der Rinne des Brettes vermittelst zweier Lineale *ee*, deren einige Millimeter von einander abstehende Ränder nur denjenigen Theil der Röhre frei lassen, welcher die Theilung aufnehmen soll. Mit Hülfe eines Stangenzirkels, dessen eine Spitze man in die mässig tief eingeätzten Theilstriche des Etalons einsetzt, kann man die Normaltheilung auf jede mit einer dünnen Wachsschicht überzogene Glasröhre leicht übertragen. Diese Operation lässt sich mit eben so grosser Schnelligkeit als Schärfe ausführen, indem man die dem Lineal des Etalons anliegende, mit dem Daumen und Zeigefinger der linken Hand leicht getragene Zirkelspitze von einem Theilstrich des Etalons auf den folgenden hinübergleiten lässt, wobei man sich durch das Gefühl oder das Gehör allein leiten lässt. Man kann auf diese Weise bei einiger Uebung leicht, ohne einen Blick auf die zu übertragende Theilung zu werfen, 50 bis 60 Theilstriche in einer Minute mit grosser Genauigkeit abtragen. Die Länge der übertragenen Theilstriche ist durch den Abstand der beiden an der Röhre liegenden Lineale *ee* bestimmt, indem zugleich die nöthige Verlängerung der Striche, welche den halben und ganzen Centimetern entsprechen, durch correspondirende Einschnitte in den Rand des einen Lineals bewirkt wird, die man durch Verschieben des Etalons mit den Theilstrichen desselben coincidirend einstellt. Damit aber die Lineale den Wachsüberzug nicht in der Nähe der Theilung berühren, und die Glasfläche blosslegen, sind dieselben mit zwei, einige Linien vom Rande aufgelötheten dicken Metallleisten versehen, welche das Glas in einigem

Abstande von der Theilung berühren, wo eine Beschädigung des Wachsüberzuges ohne Nachtheil geschehen kann. Die Theilungen werden um so schärfer und sichtbarer, je feiner die zum Graviren benutzte Spitze des Stangenzirkels ist.

Um den in den Wachsüberzug gravirten Massstab dem Glase einzuätzen, übergiesst man eine Lage Flussspathpulver in einer Bleirinne *a a*, Fig. 22, mit concentrirter Schwefelsäure, erhitzt die Rinne gleichzeitig an mehreren

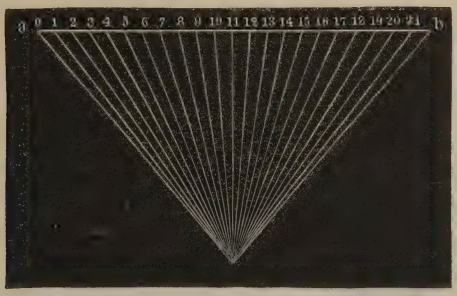
Fig. 22.



Punkten durch die daruntergesetzten Spirituslampen *b b b* bis zur beginnenden Entwickelung der Fluorwasserstoffsäure, legt die zu ätzende Röhre nach Entfernung der Spirituslampen über die fast ganz erkaltete Flusssäuremischung und lässt sie, je nach der Härte des Glases, 3 bis 15 Minuten lang unter einer Papierbedeckung liegen. Die Aetzung wird nur dann scharf und deutlich, wenn die Fluorwasserstoffdämpfe wasserfrei sind, was sich leicht durch einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure erreichen lässt. Um sich zu überzeugen, ob die Operation gehörig vollendet ist, prüft man die Tiefe der Aetzung mit dem Fingernagel an einem der unteren Theilstriche, die ohne Nachtheil für den späteren Gebrauch des Instruments zerstört werden können. Noch schöner werden die Aetzungen, wenn man gar keine Erhitzung anwendet und die Röhre längere Zeit über der kalten Mischung liegen lässt.

Kommt es darauf an, eine gegebene Länge in eine bestimmte Anzahl Theile zu theilen, so bedient man sich dazu eines auf hartes Glas geätzten Systems gleich weit von einander abstehender, in einen Punkt zusammenlaufender Linien, Fig. 23. Der Gebrauch dieser Vorrichtung ist

Fig. 23.



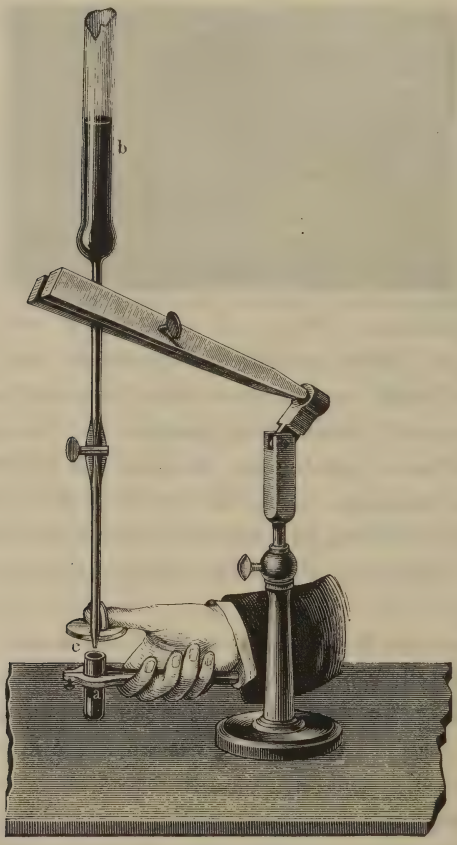
leicht verständlich. Wäre z. B. eine Länge von 11 Millimetern in 13 Theile zu theilen, so bestimmt man mit dem Zirkel den Punkt, wo die dreizehnte Linie mit der ersten eine Länge von 11 Millimetern einschliesst. Nachdem man an diesem Punkte parallel mit der Linie *ab* das Lineal aufgelegt, hat man nur noch die zwischen den erwähnten Punkten befindlichen 13 gleichen Theile auf die oben beschriebene Art vermittelst des Stangenzirkels zu übertragen.

Die auf die Röhren geätzte Theilung kann natürlich nicht unmittelbar als Mass für den Rauminhalt derselben dienen, da weder das Kaliber solcher Röhren innerhalb grösserer Längen gleichförmig ist, noch die Wölbung am zugeschmolzenen Ende eine unmittelbare Uebereinstimmung der Theilung mit dem inneren Volumen zulässt. Es ist daher nöthig, die Längen, welche gleich grosse Volumina Quecksilber in dem Eudiometer einnehmen, an der Theilung zu bestimmen, und aus diesen Längen, innerhalb welcher

man die Weite der Röhre als gleichförmig annehmen kann, den Hohlraum, welcher den einzelnen Theilstrichen zukommt, zu berechnen.

Man verfährt dabei auf folgende Weise: Nachdem die Messröhre mit dem verschlossenen Ende nach unten in

Fig. 24.



lothrechter Richtung aufgestellt ist, giesst man in dieselbe ein gegen 20 bis 30 Theilstriche einnehmendes, in einem

mit aufgeschliffener Glasplatte versehenen Glasröhrchen abgemessenes Quecksilbervolumen von stets gleicher Temperatur und bestimmt den Stand des Quecksilbers an der Theilung, indem man die Ablesung, um die Parallaxe sowie jede Erwärmung zu vermeiden, mittelst des Kathetometerfernrohrs vollführt.

Das Quecksilbermass besteht in einem kurzen dickwandigen, mit einer hölzernen Handhabe versehenen Proberöhrchen Fig. 24 *a*, auf dessen abgeschliffenen Rand das abgeschliffene Glasscheibchen *c* zum Abstreichen des überschüssigen Quecksilbers in der Weise, wie es die nebenstehende Figur zeigt, aufgedrückt wird. Dadurch, dass die Spitze des mit Glashahn versehenen Quecksilbergefässes *b* bis auf den Boden des Massröhrchens *a* gesenkt wird, vermeidet man den Ansatz kleiner Luftblasen an den Glaswänden. Das Eingiessen des Quecksilbers in das Eudiometer geschieht durch einen Trichter. Die Luftblasen, welche sich dabei zwischen dem Quecksilber und der Glaswand anlegen, müssen vor jeder Ablesung auf das Sorgfältigste durch einen Holz- oder Fischbeinstab entfernt und die am Glase haftenden Quecksilberkügelchen mit dem unten befindlichen Quecksilber vereinigt werden. Wendet man statt dieses Stabes einen Eisendraht an, so entstehen am Glase kleine kaum sichtbare Kritzeln, die nach einiger Zeit zu Sprüngen und Rissen werden und das Instrument völlig unbrauchbar machen.

Es sei

die erste Ablesung bei *b* 23·3 (Fig. 25 a. f. S.),
„ zweite „ „ *c* 44·0,
„ dritte „ „ *d* 64·4,
„ vierte „ „ *e* 84·4,

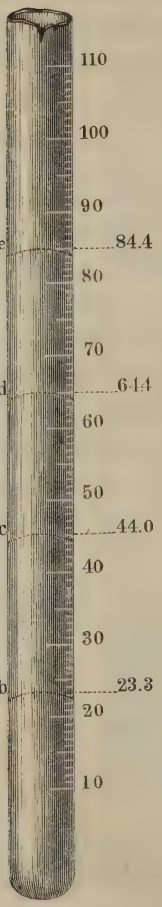
so nimmt das zum Ausmessen benutzte Quecksilbervolumen

zwischen b und c den Raum 20·7,
„ c „ d „ „ 20·4,
„ d „ e „ „ 20·0

ein.

Nimmt man nun das Volumen der Massflüssigkeit willkürlich zu 20·7 (der grösste Raum, welchen es in dem Instrumente einnimmt) an, so entspricht dem abgelesenen Theilstrich

Fig. 25.



23·3 das Volumen $1 \times 20{\cdot}7 = 20{\cdot}7$,
44·0 „ „ $2 \times 20{\cdot}7 = 41{\cdot}4$,
64·4 „ „ $3 \times 20{\cdot}7 = 62{\cdot}1$,
84·4 „ „ $4 \times 20{\cdot}7 = 82{\cdot}8$.

Wenn aber diese 20·7 Volumina zwischen e und d dem abgelesenen Volumen 20·0 entsprechen, so wird ein Theilstrich innerhalb dieses Scalenintervalles dem Hohlraum $\frac{20{\cdot}7}{20} = 1{\cdot}035$, und 0·1 Theilstrich dem Hohlraum 0·1035 entsprechen. Eben so findet man den einem oder einem Zehntel Theilstrich entsprechenden Hohlraum für das Scalenintervall dc zu $\frac{20{\cdot}7}{20{\cdot}4} = 1{\cdot}0147$ und 0·10147, für das Scalenintervall bc zu $\frac{20{\cdot}7}{20{\cdot}7} = 1{\cdot}0000$ und 0·10000 u. s. w.

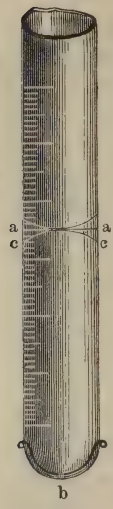
Mit Hülfe dieser Zahlen lässt sich nun leicht der jedem abgelesenen Theilstrich entsprechende Hohlraum der Röhre angeben und in einer Tabelle zusammenstellen, wie das nachstehende Beispiel zeigt:

I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
0		17		34	31·40	51	48·50	68	65·84
1		18		35	32·40	52	49·52	69	66·88
2		19		36	33·40	53	50·53	70	67·91
3		20		37	34·40	54	51·55	71	68·95
4		21		38	35·40	55	52·56	72	69·98
5		22		39	36·40	56	53·58	73	71·02
6		23	20·40	40	37·40	57	54·59	74	72·05
7		24	21·40	41	38·40	58	55·60	75	73·09
8		25	22·40	42	39·40	59	56·62	76	74·12
9		26	23·40	43	40·40	60	57·63	77	75·16
10		27	24·40	44	41·40	61	58·65	78	76·19
11		28	25·40	45	42·41	62	59·66	79	77·22
12		29	26·40	46	43·43	63	60·68	80	78·26
13		30	27·40	47	44·44	64	61·70	81	79·30
14		31	28·40	48	45·46	65	62·74	82	80·33
15		32	29·40	49	46·47	66	63·77	83	81·37
16		33	30·40	50	47·49	67	64·81	84	82·40
								etc.	etc.

Die Columne I. giebt die unmittelbar abgelesenen Theilstriche, die Columne II. die diesen Ablesungen entsprechenden Hohlräume des Eudiometers in einem zwar willkürlichen, aber vergleichbaren Masse. Dem direct abgelesenen Gasvolumen der ersten Spalte muss daher stets das corrigirte Volumen der zweiten substituirt werden. Der den beobachteten Theilstrichen entsprechende, der Correctionstabelle entnommene Hohlraum bedarf indessen noch einer kleinen Correction. Wenn nämlich bei dem Kalibriren des mit der Oeffnung nach oben stehenden Eudiometers die Ablesung des Quecksilberstandes, wie es immer geschehen muss, an dem höchsten Punkte des Meniscus, also

bei *aa*, Fig. 26, stattfindet, so giebt diese Beobachtung keineswegs den dem Theilstrich *a* entsprechenden Hohlraum *aab* der Röhre, sondern nur das Volumen *ccb*, welches mithin um das Volumen *acca* kleiner ist als das abgelesene *aab*. Denkt man sich ferner das Instrument mit dem offenen Ende nach unten gekehrt, also nicht mehr in der Stellung, wie es kalibrirt wurde, sondern wie es beim Gebrauche steht, so wird ein genau wieder bei *a* abgelesenes Gasvolumen noch weniger dem beim Kalibriren gemessenen Quecksilbervolumen *ccb* entsprechen, denn man sieht leicht, dass das Gas nun einen um zweimal *caac* grösseren Raum einnimmt, als das Quecksilber bei dem Kalibriren. Zu dem direct gemessenen Gasvolumen muss daher der doppelte Raum *caac* hinzuaddirt werden. Der in Theilstrichen der Röhre ausgedrückte Werth dieses Volumens *caac* lässt sich aber leicht ein- für allemal bestimmen. Man füllt zu dem Behufe etwas Quecksilber in das mit dem verschlossenen Ende nach unten gekehrte Instrument und liest an der Oberfläche des Meniscus ab. Eine darauf über das Quecksilber gegossene Schicht verdünnter Sublimatlösung bewirkt nach einigen Augenblicken, dass das Quecksilber eine völlig horizontale Oberfläche annimmt. Der Raum, welcher zwischen der ersten Ablesung und der nun horizontal gewordenen Quecksilberoberfläche liegt, giebt jene constante Grösse, welche, doppelt genommen, jeder Ablesung hinzuaddirt werden muss, und die man den Correctionswerth des Meniscus nennen kann.

Fig. 26.



Denkt man sich die einen Meniscus bildende Flüssigkeit zu einer ebenen Fläche herabgesunken, so liegt diese Fläche oberhalb der ursprünglichen Kuppe des Meniscus,

wenn dieser, wie bei Wasser, ein concaver, dagegen unterhalb derselben, wenn er, wie bei Quecksilber, ein convexer ist. Das in Scalentheilen der Messröhre ausgedrückte Volumen, welches zwischen dieser ideellen Fläche und der Tangentialebene der Meniscuskuppe liegt, stellt den Correctionswerth des Meniscus dar. Dieser Werth ist je nach der Weite der Messröhre und je nach der Natur der Flüssigkeiten ein verschiedener. Man bestimmt ihn am Genauesten auf folgende Weise. In die mit der zu untersuchenden Flüssigkeit angefüllte Glasröhre, deren Durchmesser bestimmt ist, senkt man einen die Glasröhre genau ausfüllenden Cylinder von vulkanisirtem Kautschuk, dessen Axe senkrecht zu seiner, eine völlig ebene Fläche bildenden Basis steht und durch welchen ein sehr feines auf beiden Seiten offenes Capillarrohr geführt ist, so ein, dass die Grundfläche des Kautschukcylinders eine horizontale Ebene bildet. Nach dem die ebene Grenzfläche zwischen Kautschuk und Flüssigkeit mit dem Kathetometer abgelesen, wird der Kautschukcylinder entfernt, und die an der Basisfläche desselben haftende Benetzung an dem inneren Rande der Röhre abgestrichen. Es wird nun eine zweite Ablesung an der Kuppe des entstandenen Meniscus vollführt. Die Differenz beider Ablesungen ist der gesuchte Correctionswerth des Meniscus. Nachstehend sind die folgenden aus mehreren Versuchsreihen durch Interpolation berechneten auf diese Weise gefundenen Werthe für Wasser unter μ_w, für Natronlauge, welche 7 Procent krystallwasserfreies Natronhydrat enthält, unter μ_n und für Quecksilber unter μ_q zusammengestellt:

Durchmesser der Röhre in Millim.	μ_w	μ_n	μ_q
14	1·10	0·70	0·57
15	1·03	0·63	0·53
16	0·97	0·57	0·48
17	0·91	0·51	0·44
18	0·87	0·47	0·38
19	0·84	0·44	0·32
20	0·82	0·42	0·26
21	0·80	0·40	0·20

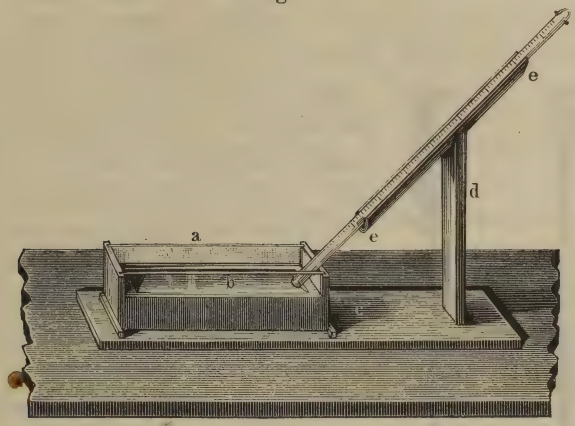
Nur selten wird es nöthig, die relativen Volumenbestimmungen auf absolutes Maass zu reduciren. Wo dies geschehen soll, reicht es ein- für allemal hin, das Gewicht einer Quecksilbermasse g von der Temperatur t zu bestimmen, welche einen aus der Kalibrirungstabelle ersichtlichen Rauminhalt V in der Röhre einnimmt. Da der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers (0·0001815) und dessen specifisches Gewicht bei 0° (13·596) bekannt sind, so ergiebt sich der Werth eines corrigirten Theilstriches in Cubikcentimetern c aus der leicht verständlichen Formel

$$(1) \quad \ldots \quad c = \frac{g \times (1 + 0{\cdot}0001815\ t)}{13{\cdot}596\ V}.$$

Die bei Gasanalysen nöthigen Messungen werden am zweckmässigsten in der kleinen, 0·350 m langen und 0·080 m breiten Quecksilberwanne, Fig. 27, ausgeführt. Dieselbe besteht aus einem mit zwei Wänden von Spiegelglas ab versehenen Troge aus Birnbaumholz, den man vor dem Gebrauche inwendig mit Quecksilber und Sublimatauflösung zuerst feucht und dann trocken abreibt, um eine

Adhäsion des Quecksilbers an den Holzwänden herbeizuführen. Die Wanne steht auf einem Brette *c*, das ver-

Fig. 27.



mittelst des Pfeilers *d* oder besser vermittelst zweier Pfeiler die mit Filz ausgelegte, zum Ablegen des Eudiometers bestimmte hölzerne Rinne *ee* trägt.

Um Gase überzufüllen, die in grössern Arzneiflaschen aufgefangen sind, bedient man sich einer ganz ähnlichen Wanne, deren Höhlung der Grösse und Gestalt jener Flaschen entsprechend ist.

Das Füllen der Messröhren mit Quecksilber und das Einlassen der Gase muss mit besonderer Sorgfalt ausgeführt werden. Man reinigt und trocknet vor jedem Versuche das mit Wasser ausgespülte Instrument mit Fliesspapier oder besser noch mit einem weichen leinenen Lappen. Dies geschieht vermittelst des hölzernen Stabes Fig. 28 (a. f. S.), dessen oberes Ende mit 10 bis 20 um 0·5 mm hervorragenden, zum Festhalten der Umwickelung dienenden Kupferdrahtstiftchen versehen ist. Bei dem Auswischen müssen alle an den Glaswandungen etwa zurückbleibenden Papier-

fäserchen sorgfältig entfernt werden, damit durch deren Verbrennung kein Fehler bei der Entzündung des Gasgemenges entsteht. In den Kopf der so gereinigten Röhre wird, wenn es die Umstände erlauben, mittelst eines Glasstabes ein nur linsengrosser Wassertropfen gebracht, um das später zu messende Gas vollständig mit Wasserdampf gesättigt zu erhalten. Senkt man in das mit der Mündung nach oben gekehrte Instrument einen mit Quecksilber gefüllt erhaltenen Trichter Fig. 29, dessen langer, mit enger Ausflussöffnung versehener Stiel bis auf den Boden hinabreicht, so legt sich das aus diesem Trichter von unten zufliessende Metall mit völlig spiegelblanker Oberfläche an die Glaswände an und es bleibt nur noch ein kleines Luftbläschen an den Platindrähten hängen, welches entfernt werden kann, wenn man das wieder mit der Mündung nach unten in die Quecksilberwanne gestellte Instrument so lange gegen den Boden derselben aufstösst, bis die von den Platindrähten sich loslösende Luftblase zwischen dem Quecksilber und der Glaswandung sichtbar wird, worauf man dieselbe leicht durch Umkehren und Aufklopfen des mit dem Daumen verschlossen gehaltenen Instrumentes emporsteigen lassen kann. Bei diesen Füllungen vermeidet man das lästige Umherspritzen des Quecksilbers am besten dadurch, dass man die Eudiometer in die hölzerne Abflussröhre *a*

Fig. 28.

Fig. 29.

des Gastisches Fig. 17 einsenkt. Alles überfliessende Quecksilber sammelt sich dann in dem unter dem Rohr *a* stehenden Gefässe an.

Sollen in Sammelröhrchen befindliche Gase in das Eudiometer übergefüllt werden, so bricht man deren zugeschmolzene Spitze unter Quecksilber ab, indem man dieselbe gegen den Boden der Wanne drückt. Bringt man die etwas nach oben gerichtete geöffnete Spitze unter die Mündung des mit Quecksilber gefüllten Eudiometers und bewegt man das Röhrchen stossweise unter demselben, so steigt das Gas leicht empor, selbst wenn die aufgebrochene Oeffnung nicht sehr weit ist.

Es kommt bei dieser Operation häufig vor, dass kleine Gasbläschen zwischen dem Quecksilber und der inneren Eudiometerwand hängen bleiben; diese müssen sorgfältig zu dem im oberen Theile der Röhre befindlichen Gase emporgetrieben werden; man bewirkt dies dadurch, dass man die Quecksilbersäule im Inneren des Instrumentes dergestalt in Oscillationen versetzt, dass die aufsteigende Schwankung schneller erfolgt als die absteigende. Am besten gelingt dies, wenn das auf dem Träger *ee*, Fig. 27, liegende Rohr, mit den Quecksilberoscillationen synchronisch, schnell abwärts und noch schneller stossweise wieder aufwärts bewegt wird.

Wird es nöthig, Quecksilber in die pneumatische Wanne nachzufüllen, so muss dies stets in gehöriger Entfernung von den darin stehenden Messröhren und Eudiometern geschehen; denn giesst man das Metall in Gestalt eines continuirlichen Strahles nahe am Fusse solcher Röhren ein, so können sogar dann noch Luftblasen in das Instrument eindringen, wenn sich dessen Mündung mehrere Zoll unter dem äusseren Quecksilber-Niveau befindet.

Jede Volumenbestimmung von Gasen erfordert vier Beobachtungs-Elemente:

1) Den oberen Stand des Quecksilbers im Eudiometer;

2) den unteren Stand des Quecksilber-Niveaus der Wanne, beide an der Theilung des Eudiometers gemessen;

3) die herrschende Temperatur;

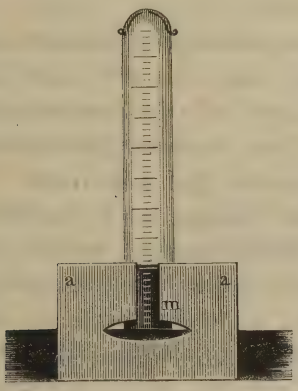
4) den Barometerstand.

Alle diese Ablesungen geschehen aus der Ferne mittelst des Fernrohres *g*, Fig. 17, das sich an einem verticalen hölzernen Stabe auf- und abschieben lässt. Ist ein solches Fernrohr 6 bis 10 Fuss von den abzulesenden Theilungen entfernt, so bringt eine kleine Verrückung desselben aus der horizontalen Richtung, wie sie bei einem hölzernen Stativ unvermeidlich ist, nur noch einen so geringen Fehler der Parallaxe hervor, dass man denselben völlig vernachlässigen kann, zumal wenn die Ablesung stets in der Mitte des Sehfeldes geschieht. Man liest zunächst den höchsten Stand der Quecksilberkuppe im Inneren des Eudiometers an der Theilung ab und notirt darüber den an derselben Theilung abgelesenen Stand des äusseren Quecksilberspiegels in der Wanne. Die erste Ablesung ist das Argument für das aus der Kalibrirungstabelle zu ersehende Volumen des Gases. Von der zweiten subtrahirt giebt dieselbe die dem Barometerdruck entgegenwirkende, also von diesem abzuziehende Quecksilbersäule über dem Quecksilberspiegel der Wanne. Zur Messung des Luftdruckes dient das dicht neben dem Eudiometer in derselben Luftschicht mit diesem vertical aufgestellte Heberbarometer *d*, Fig. 17, dessen in einer Linie liegende Schenkel mit einer auf das Glas geätzten Theilung versehen sind. Das eine ebenfalls eingeätzte Theilung tragende Thermometer *i* ist in den unteren Barometerschenkel vermittelst einer Fischbeinfeder eingeklemmt. Auf diese Art können sämmtliche Ablesungen

dicht neben einander in derselben Sehweite aus der Ferne vorgenommen werden.

Ehe man den Apparat zur Herstellung einer constanten Temperatur sich selbst überlässt, stellt man vorläufig das Fernrohr auf die mit Löschpapier gereinigten, nöthigenfalls mit etwas Zinnober eingeriebenen Glastheilungen ein, um die späteren Messungen möglichst schnell vollführen zu können. Zur besseren Beleuchtung der unteren Theilung dient ein kleiner, zwischen das Quecksilber und die Glaswand der Wanne geschobener weisser Papierschirm *aa*, Fig. 30, durch dessen Spalt *m* die Theilung und der Quecksilberspiegel der Wanne sichtbar ist. Die Barometerbeobachtung geschieht stets zuletzt, weil man sich dabei dem Apparate zuvor nähern muss, um das Quecksilber zur Vermeidung seiner Adhäsion am Glase zuvor in Bewegung zu setzen, was mit Hülfe des im unteren Barometerschenkel mittelst der Fischbeinfeder eingeklemmten Thermometers geschieht.

Fig. 30.



Damit die Temperaturveränderungen des als Sperrflüssigkeit benutzten Quecksilbers mit denen der umgebenden Luft um so leichter gleichen Schritt halten, ist es vortheilhaft, eine möglichst geringe Quecksilbermasse bei den Versuchen zu verwenden und zwischen jeder Ablesung eine halbe, ja nach Umständen zwei Stunden verstreichen zu lassen. Die Ablesungen der Gasvolumina geschehen stets bei völlig verticaler Stellung des Eudiometers. Um diese herzustellen, bringt man an den Wän-

den des Zimmers die Lothe ll (Fig. 17) an, die zum Visiren dienen. Noch bequemer ist es, dem Eudiometer eine ein- für allemal bestimmte Stellung am Boden der Quecksilberwanne zu geben, um seine verticale Richtung durch ein von der Decke des Zimmers herabhängendes Loth jeden Augenblick herstellen zu können.

Die beobachteten Gasvolumina werden auf ihren Werth im Zustande der Trockenheit sowie auf 0^0 C. und 1 m Quecksilberdruck reducirt. Nennt man den beobachteten Barometerstand b, die über dem äusseren Quecksilberniveau der Wanne hervorragende Quecksilbersäule im Eudiometer b_1, die beobachtete Temperatur t, die dieser zugehörige Tension *) des Wasserdampfes, wofern das Gas überhaupt feucht gemessen worden, b_2, den doppelten Correctionswerth des Meniscus m, und endlich das aus der Correctionstabelle entnommene Gasvolumen v, so ergiebt sich der Werth v^1 des auf 0^0 C. und 1 m Quecksilberdruck und Trockenheit reducirten Gasvolumens aus der Gleichung:

$$(2) \quad \ldots \quad v^1 = \frac{(v + m)\,(b - b_1 - b_2)}{(1 + 0{\cdot}00366\,t^0)}.$$

Diese reducirten Werthe v^1 werden stets bei allen weiteren Rechnungen zum Grunde gelegt.

Als Rechnungs-Beispiel mag die nachstehende Messung eines und desselben Luftvolumens dienen, das zuerst feucht und dann trocken gemessen wurde.

---

*) Diese Tensionen sind in der im Anhange gegebenen von Regnault aus seinen Versuchen berechneten Tabelle I. enthalten. Tabelle II. giebt die Tensionen einer siebenprocentigen Natronlösung. Tabelle III. enthält die Tensionen des absoluten Alkohols, von Dr. Carius aus Regnault's Versuchen berechnet. Tabelle IV. giebt die Werthe von $1 + 0{\cdot}00366\,t$ für Temperaturen von -2^0 C. bis $+40^0$ C.

1) Luft, mit Feuchtigkeit gesättigt:

Untere Ablesung am äusseren Quecksilberniveau = 565·9
Obere Ablesung am Eudiometer . . . . . = 317·3
Vom Barometer abzuziehende Druckhöhe b_1 = 248·6
Der Ablesung entspricht in der Kalibrirungs-
tabelle . . . . . v = 292·7
Correction des Meniscus . . . . . m = 0·4
Lufttemperatur . . . . . t = 20·2 C.
Barometerstand . . . . . b = 0·7469m
Tension für 20·2° C. . . . . b_2 = 0·0176m

$log.\ (v + m) = log.\ 293{\cdot}1 = 2{\cdot}46702$
$+\ log.\ (b - b_1 - b_2) = log.\ 0{\cdot}4807 = 0{\cdot}68187-1$
$+\ log.compl.\ (1+0{\cdot}00366t) = log.compl.\ 1{\cdot}0739 = 0{\cdot}96903-1$
$log.\ v^1 = 2{\cdot}11792$
$v^1 = 131{\cdot}20$

2) Dasselbe Luftvolumen, mit Chlorcalcium getrocknet:

Untere Ablesung am äusseren Quecksilberniveau = 565·9
Obere Ablesung im Eudiometer . . . . . = 310·7
Vom Barometer abzuziehende Druckhöhe b_1 = 255·2
Der Ablesung 310·7 entspricht in der Kalibri-
rungstabelle das Volumen . . . . . v = 286·0
Correction des Meniscus . . . . . m = 0·4
Lufttemperatur . . . . . t = 20·2 C.
Barometerstand . . . . . b = 0·7474m

$log.\ (v + m) = log.\ 286{\cdot}4 = 2{\cdot}45697$
$+\ log.\ (b - b_1) = log.\ 0{\cdot}4922 = 0{\cdot}69214-1$
$+\ log.compl.\ (1+0{\cdot}00366t) = log.compl.\ 1{\cdot}0739 = 0{\cdot}96903-1$
$log.\ v^1 = 2{\cdot}11814$
$v^1 = 131{\cdot}26$

Wenn die Temperatur während der Dauer einer Gasanalyse wie gewöhnlich nur um 1 bis 2° C. variirt, so ist der Fehler, welcher durch die Dichtigkeitsänderung der

drückenden Quecksilbersäulen entsteht, so gering, dass er, wo es sich nicht um Normalbestimmungen handelt, ausser Acht gelassen werden kann. Uebersteigt aber der Temperaturwechsel jene Grenze erheblich oder handelt es sich darum, nicht bloss das relative, sondern vielmehr das absolute Volumen eines Gases zu bestimmen, so muss die drückende Quecksilbersäule $(b - b_1)$ von der Beobachtungstemperatur t auf 0^0 C. reducirt werden, indem man für $(b - b_1)$ den Ausdruck

$$\frac{(b - b_1)(1 + \alpha t)}{(1 + \beta t)} \text{ oder auch } (b - b_1)(1 + [\alpha - \beta]\, t)$$

substituirt, worin α den linearen Ausdehnungscoefficienten des Glases zwischen 0^0 und 100^0 C., nämlich 0·0000092, und β den cubischen Dilatationscoefficienten des Quecksilbers 0·0001815 bedeutet. So werden z. B. für das eben angeführte Rechnungsbeispiel die Drucksäulen 0·4922 und 0·4807 nach einer solchen Reduction auf 0^0 0·49049 m und 0·47903 m. Um dieser weitläufigen Rechnung überhoben zu sein, bedient man sich der Correctionstabelle VI., in welcher beide Ausdehnungen, sowohl die des Quecksilbers als auch die des Glases berücksichtigt sind. Die erste Verticalcolumne enthält von fünf zu fünf Millimetern die Länge der beobachteten Drucksäule, die folgenden Columnen die Verlängerung dieser Drucksäulen für Temperaturerhöhungen von 0^0 auf 1^0, 2^0, 3^0, 4^0, 5^0, 6^0, 7^0, 8^0, 9^0 der Centesimalscala.

Der Gebrauch der Tabelle ergiebt sich leicht aus einem Beispiel. Es sei der bei 23·4° C. beobachtete Quecksilberdruck 0·7105 auf 0^0 zu reduciren. Der diesem Druck 0·7105 in der Tabelle am nächsten kommende ist 0·7100. Nun sind die Intervalle der Tabelle so gewählt, dass im Verhältniss zur Genauigkeitsgrenze der Beobachtungen die der gemessenen am nächsten kommende Quecksilbersäule

durch die Temperaturänderung nicht erheblich mehr verändert wird, als die beobachtete selbst. Man kann daher die Zahl, welche von der Drucksäule 0·7100 m abgezogen werden muss, um die Länge zu erhalten, welche sie gehabt haben würde, wenn sie bei 0° beobachtet worden wäre, auch für die beobachtete Länge 0·7105 m gelten lassen, ohne die Grenze der Beobachtungsfehler zu überschreiten. Für die Verkürzung der Drucksäule 0·7105 m durch Abkühlung von 23·4° auf 0° ergiebt sich daher

für	20·0°	2·4296 mm
„	3·0	0·3644
„	0·4	0·0486
also für	23·4° C.	2·8426 mm.

Diese 2·8426 mm von 0·7105 m abgezogen, geben für den auf 0° reducirten Druck 0·70766 m.

Zweiter Abschnitt.

Gasometrische Analyse.

A. Analyse eines Gases von unbekannter Zusammensetzung.

Eine der wichtigsten Aufgaben, welche die Gasometrie zu lösen hat, besteht darin, die Elementarbestandtheile eines einzigen brennbaren Gases von unbekannter Zusammensetzung ihrer Natur, ihrem Volumen und ihrer Verdichtung nach zu bestimmen. Geht man bei dieser Aufgabe von dem complicirtesten Falle aus, dass in dem Volumen V eines aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Gases von unbekannter Zusammensetzung v_k Volumina Kohlenstoffdampf, v_w Wasserstoff, v_n Stickstoff und v_s Sauerstoff vorhanden sind, so hat man, um diese vier Grössen zu bestimmen, vier Gleichungen nöthig. Die erste derselben ergiebt sich aus dem bei der Verbrennung von V gebildeten Kohlensäurevolumen V_k, die zweite aus dem bei der Verbrennung gebildeten Wasserdampfvolumen V_w, die dritte aus dem bei der Verbrennung abgeschiedenen Stickstoffvolumen V_n und die vierte aus

der Contraction V_c, welche das ursprüngliche Volumen V durch Verbrennung erleidet. Aus diesen Grössen erhält man zunächst folgende drei Gleichungen:

(3) . . . . . $v_k = \frac{V_k}{2}$

(4) . . . . . $v_w = V_w$

(5) . . . . . $v_n = V_n$.

Die vierte ergiebt sich aus folgenden Betrachtungen. Bei der Verbrennung von V verschwindet:

1) das ursprüngliche Gasolumen V,

2) das in V_k enthaltene Sauerstoffvolumen V_k,

3) das in V_w enthaltene Sauerstoffvolumen $\frac{V_w}{2}$,

wogegen neu hinzugekommen ist:

1) das in V enthaltene Stickstoffvolumen V_n,

2) das gebildete Kohlensäurevolumen V_k,

3) das in V enthaltene Sauerstoffvolumen v_s.

Es ist demnach:

$$V_c = V + V_k + \frac{V_w}{2} - V_k - V_n - v_s$$

oder

(6) . . . . $v_s = V + \frac{V_w}{2} - V_n - V_c$.

Um V, V_k, V_w, V_n und V_c durch den Versuch zu bestimmen, misst man von dem zu untersuchenden Gase V Volumina im Verbrennungseudiometer ab, fügt die zur Verbrennung nöthige Menge Sauerstoff hinzu und entzündet das Gemenge. Das bei der Verbrennung verschwundene Gasvolumen ist V_c. Das Eudiometer wird nun in dem gleich weiter unten beschriebenen Erhitzungsapparat Fig. 34 einer Temperatur, die über dem Siedepunkte des Wassers liegt, ausgesetzt. Die Differenz des vor der Erhitzung und nach derselben gemessenen Gasvolumens ist V_w. Mittelst einer weichen Kalikugel wird nun in dem erkalteten Eudiometer

das Kohlensäurevolumen V_k bestimmt. Der jetzt noch übrige Rückstand besteht nur aus Stickstoff, vermengt mit einer unbekannten Menge überschüssigen Sauerstoffs. Dieser, durch Verbrennung mit überschüssigem Wasserstoff bestimmt und von dem vor Zusatz des Wasserstoffs gemessenen Gasvolumen abgezogen, giebt das Stickstoffvolumen V_n. Enthält die zu untersuchende Verbindung keinen Sauerstoff, so fällt am besten die Wasserdampfbestimmung V_w, welche am wenigsten genau auszuführen ist, hinweg. Man hat dann V_w durch V, V_n und V_c auszudrücken und den gefundenen Ausdruck in die Gleichung:

$$v_w = V_w$$

zu substituiren; setzt man $v_s = 0$, so erhält man aus Gleichung (6):

(7) . . . . $v_w = 2(V_n + V_c - V)$.

Bezeichnet man der Reihe nach ein Volumen Kohlenstoffdampf, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff mit C, H, O, N und mit n, n_1, n_2, n_3 kleine ganze Zahlen, so ergeben sich folgende 11 Verbindungen, welche denkbarer Weise existiren können:

$nC + n_1H$	$nC + n_1H + n_2O$
$nC + n_1O$	$nC + n_1H + n_2N$
$nC + n_1N$	$nH + n_1O + n_2N$
$nH + n_1O$	$nC + n_1O + n_2N$
$nH + n_1N$	$nC + n_1O + n_2N + n_3H$.
$nO + n_1N$	

Alle diese Verbindungen lassen sich, wofern sie mit Sauerstoff ohne Bildung von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs vollständig verbrennen, auf die angegebene Weise analysiren; diejenigen dagegen, welche keinen mit Sauerstoff direct und vollständig verbindbaren Bestandtheil

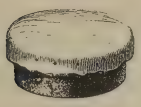
enthalten, können, wie das unter diese Kategorie fallende Stickoxydul, durch Verbrennung mit Wasserstoff bestimmt werden. Für diesen Fall ergeben sich dann die Gleichungen:

(5) . . . . . $v_n = V_n$

(8) . . . . . $v_s = \frac{V_c + V_n - V}{2}$.

Alle zur Analyse nöthigen Gasverbrennungen dürfen nur in verschlossenen Eudiometern vorgenommen werden. Zu diesem Verschluss dient eine mit dickem vulcanisirten Kautschuk überzogene Korkplatte, Fig. 31, die so gestaltet ist, dass sie fest auf der Bodenwölbung der Quecksilberwanne aufliegt. Gegen diese Platte wird das Eudiometer mit seinem offenen, unter Quecksilber befindlichen Ende gepresst und mittelst eines Halterarms, in welchem sich eine mit Kork ausgefütterte Vertiefung befindet, festgeklemmt. Die Luftschicht, welche unter dem Quecksilber an der Kautschukoberfläche haften bleibt, kann zu den gröbsten Irrthümern Veranlassung geben, wenn von ihr aus nach der Explosion bei dem Lüften der Eudiometeröffnung unter Quecksilber kleine Luftblasen aufgesogen werden, die sich mit dem zu messenden Inhalte des Instrumentes vermischen. Man kann sich sehr leicht vor diesem Fehler sichern, wenn man die Kautschukplatte jedesmal vor dem Gebrauche mit einer verdünnten Sublimatlösung schwach benetzt. Es bildet sich dann ein zarter Ueberzug von Quecksilberchlorür auf dem Kautschuk, welcher eine vollständige Adhäsion des Quecksilbers an demselben vermittelt und jede Luftadhäsion beseitigt.

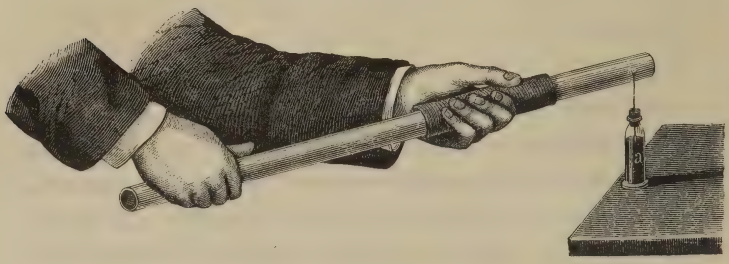
Fig. 31.



Die Entzündung des Gasgemenges geschieht stets durch den elektrischen Funken. Als Leidener Flasche dient ein kleiner, nur etwa 3 Zoll hoher und 1 Zoll weiter Glas-

cylinder *a*, Fig. 32, der inwendig mit Stanniol, auswendig aber, um die bei dem Gebrauche sonst unvermeidliche

Fig. 32.



Amalgamirung der äusseren Belegung und die dadurch bewirkte höchst nachtheilige Quecksilberverunreinigung zu vermeiden, mit Platinfolie belegt ist. Elektrophore oder gewöhnliche Elektrisirmaschinen pflegen in dem nach Norden gelegenen feuchten und kalten Gaslaboratorium sehr bald ihren Dienst zu versagen. Man wendet daher zum Laden der Flasche besser eine andere Elektricitätsquelle an, die sich leichter vor diesen Störungen schützen lässt. Dieselbe besteht einfach in einer aussen glasirten Porzellanröhre, die leicht durch Erwärmen von Feuchtigkeit zu befreien ist und die man nur vor dem eisernen Knopfe der kleinen Flasche mit einem auf Seide gestrichenen Amalgam*) zu reiben braucht, um alsbald aus dem Fläschchen centimeterlange Funken zu erhalten.

*) Das Amalgam, mit dem man die 2 Fuss lange und $1\frac{1}{2}$ Zoll dicke Porzellanröhre, welche den Dienst einer ziemlich grossen Elektrisirmaschine leistet, reibt, wird auf folgende Art bereitet: Man erhitzt zwei Theile Quecksilber in einem gewöhnlichen Probirgläschen und löst darin unter stetem Umrühren einen Theil dünnes Zinkblech und einen Theil Stanniol auf. Das erhaltene Amalgam wird noch, um es geschmeidiger zu machen, sechs bis acht Mal unter stetem Umrühren umgeschmolzen und auf ein

Viel bequemer noch ist es, die Gasentzündungen mittelst eines Inductionsfunkens zu bewerkstelligen. Der zur Erzeugung eines solchen dienende primäre Strom wird am besten durch die in Poggendorff's Annalen Bd. 154 S. 248 von mir beschriebene zur Erzeugung von Funkenspectren bestimmte Kette (vergl. oben Fig. 17 *A*) hergestellt. Die beiden beweglichen mit den Polen der Kette verbundenen Leitungsdrähte *q* führen den primären Strom zu der kleinen Inductionsrolle *B* von ungefähr 8 Centimeter Durchmesser und 16 Centimeter Länge. Die Enden dieser Inductionsrolle sind mit den beiden Drähten *rr* verbunden, welche sorgfältig isolirt an den Wänden des Gaszimmers oberhalb der Gastische entlang geführt sind. Von diesen Drähten, die sich an keiner Stelle berühren dürfen, laufen zu sämmtlichen Arbeitsplätzen Abzweigungen von feinem Kupferdraht *ss* aus, deren Enden in die Eudiometerdrähte eingehakt werden können. Das Einhaken geschieht mittelst der kleinen Handhaben *aa* (Fig. 33 a. f. S.). Man erzeugt die Inductionsfunken im Eudiometer dadurch, dass man die Kette (Fig. 17 *A*) mittelst des daran befindlichen Handgriffes ein paar Secunden lang in die Erregerflüssigkeit eintaucht. Die Kette kann, wenn bei ihrem Gebrauch die a. a. O. gegebenen Vorschriften genau befolgt werden, sechs bis acht Jahre lang zur Funkenerzeugung benutzt werden, ohne dass man während dieses langen Zeitraumes nöthig hat, dieselbe zu reinigen oder mit Flüssigkeit neu

---

Stück dickes, am besten gewirktes Seidenzeug, das als Reibzeug dient, aufgetragen. Bei dem Reiben der Porzellanröhre legt man das Seidenzeug so um dieselbe, dass die reibende Seidenfläche nur zur Hälfte mit Amalgam bedeckt ist, zur Hälfte frei bleibt. Die ausgezeichnete Wirksamkeit des Amalgams tritt gewöhnlich erst nach einiger Zeit ein und erhält sich dann Monate lang unverändert.

zu füllen; nur muss die langsam an der Luft verdunstende Flüssigkeit durch Zugiessen von etwas Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt werden.

Um das bei der Verbrennung gebildete Wasser in Dampfgestalt zu messen, dient der Apparat Fig. 34. Man

Fig. 33.

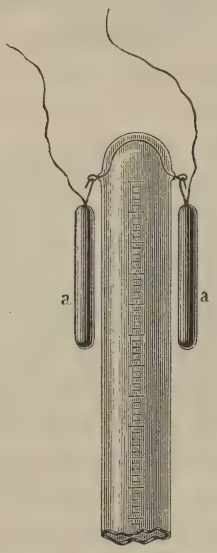
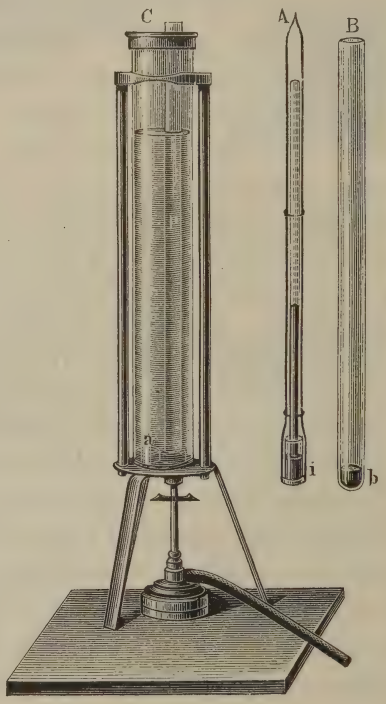


Fig. 34.



bringt das Eudiometer, in welchem sich das nach der Explosion gemessene Gas mit dem bei der Verbrennung gebildeten Wasser befindet, in das in die Quecksilberwanne gesenkte Glasgefässchen *i*, hebt das Gefässchen mit dem Eudiometer mittelst des Trägers *A* aus der Wanne empor

und senkt beide in die am Boden mit Quecksilber gefüllte Glasröhre *B* dergestalt ein, dass sich das Gefässchen *i* vollständig unter dem Quecksilberniveau *b* eingetaucht befindet. Die Glasröhre *B*, in welche man noch ein Thermometer hängt, wird an ihrem oberen Ende mit Baumwolle und einem lose aufgesteckten Korke verschlossen und in das zur Erhitzung dienende gläserne cylindrische Wasserbad *C*, das einen elliptischen Querschnitt hat, senkrecht auf den Kautschukuntersatz *a* gestellt, der aus einem in dem durchbohrten Boden des gläsernen Wasserbades wasserdicht gesteckten Kautschukstöpsel besteht. Durch eine zweite Durchbohrung dieses mit Chlorzinklösung oder einer anderen erheblich über 100° C. kochenden Flüssigkeit angefüllten Wasserbades ist eine oben und unten offene Porzellanröhre *p* wasserdicht hindurchgeführt, in welcher man eine nichtleuchtende Gasflamme brennen lässt. Die an diesem Porzellanrohr sich bildenden emporsteigenden Dampfblasen bewirken eine Circulation der Flüssigkeit, durch welche die Gleichförmigkeit der Temperatur vermittelt wird. Sobald sich das Gasvolumen im Eudiometer nicht mehr verändert, beobachtet man:

1) den oberen und unteren Quecksilberstand am Eudiometer,
2) die Temperatur im Gefäss *B* und
3) den Barometerstand.

Zur Erläuterung der Methode lasse ich zunächst eine Analyse von Methyloxyd folgen, welches durch Erhitzen eines Gemenges von vier Theilen Schwefelsäure mit einem Theil Methylalkohol erhalten, durch Aetzkali und Wasser von Methylalkohol, schwefliger Säure und Kohlensäure befreit und vor dem Einfüllen in das trockene Eudiometer wasserfrei gemacht war.

Um die in einem Volumen V dieses seiner Zusammensetzung nach als unbekannt angenommenen Gases enthaltenen Volumina Kohlenstoffdampf v_k, Wasserstoff v_w, Sauerstoff v_s und Stickstoff v_n, zu finden, ist durch eine Verbrennungsanalyse die von dem Volumen V hervorgebrachte Contraction V_c, die gebildete Kohlensäure V_k, der erzeugte Wasserdampf V_w und der abgeschiedene Stickstoff V_n dem Volumen nach zu bestimmen.

Die Verbrennungsanalyse gab:

Analyse 1.

	Vol.	Druck	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck
Angewandtes Gas	50·6	0·1419	1·4	7·14 = a
Nach Zusatz von O	199·8	0·3112	2·6	61·59 = b
„ der Explosion	172·4	0·2738	3·7	46·57 = c
„ Absorption des CO_2 .	132·8	0·2409	3·9	31·54 = d
„ Zulassung von H . . .	547·3	0·6955	2·6	377·06 = e
„ der Explosion	466·6	0·6126	1·5	284·28 = f

Aus derselben ergeben sich folgende Werthe:

		$V = 1$ gesetzt:
$a = V =$	7·14	oder 1·000
$(c - d) = V_k =$	15·03	„ 2·105
$(b - c) = V_c =$	15·02	„ 2·104
$d - \frac{1}{3}(e - f) = V_n =$	0·61	„ 0·0854.

Man sieht aus diesen Zahlen, dass das Gas keinen Stickstoff als Bestandtheil enthält, da die durch Gleichung (5) sich zu 0·085 ergebende Menge dieses Gases innerhalb der Grenzen unvermeidlicher Beobachtungsfehler liegt.

Eine zweite Analyse desselben Gases, bei der das Dampfvolumen des bei der Verbrennung gebildeten Wassers gemessen wurde, gab:

Analyse 2.

	Vol.	Druck	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck
Angewandtes Gas	79·6	0·3140	4·0	24·63 = a
Nach Zusatz von O	327·2	0·5615	5·0	180·42 = b
„ der Explosion	268·7	0·4915	4·9	129·74 = c
„ dem Erhitzen auf 99·5° C.	418·1	0·6752	99·5	206·95 = d*)
„ dem Erkalten	268·2	0·4914	3·7	130·03 = e
„ Absorption der CO_2 .	193·3	0·4188	0·7	80·75 = f

Bezüglich der Wasserdampfbestimmung in dieser Analyse ist zu bemerken, dass das anfängliche Gasvolumen und der zugesetzte Sauerstoff wasserfrei in einem sorgfältig getrockneten Eudiometer gemessen und die Quecksilberdrucke sämmtlich auf 0° C. reducirt wurden.

Die Zahl $d = 206{\cdot}95$ ist aus folgenden Beobachtungen abgeleitet:

Barometerstand bei 5·1° C.	0·7459 m
Quecksilbersäule im Eudiometer . .	0·0713 m
Temperatur des Wasserdampfes . .	99·5° C.
Abgelesenes nach der Calibrirungstabelle corrigirtes Gasvolumen .	417·0.

*) Der Siedepunkt des unter dem Drucke 0·6752 m im Eudiometer befindlichen Wassers ist 96·7; der Wasserdampf befand sich daher nur ungefähr 3° über seinem Condensationspunkte. Bei Anwendung einer höheren Erhitzungstemperatur würde daher die Bestimmung ein schärferes Resultat ergeben haben.

Der Coefficient der kubischen Ausdehnung des Glases zwischen 0° und 100° ist nach Dulong und Petit 0·00002583. Dem gemessenen Volumen 417·0 ist daher das Volumen $(1 + 0{\cdot}0000258 \,.\, 99{\cdot}5)\ 417{\cdot}0 = 418{\cdot}1$ zu substituiren.

Die Rechnungselemente dieser Analyse 2. sind:

	$V = 1$ gesetzt:
$a = V$	$= 24{\cdot}63$ oder $1{\cdot}000$
$\frac{1}{2}(c + e) - f = V_k$	$= 49{\cdot}13$ „ $1{\cdot}995$
$(b - c) = V_c$	$= 50{\cdot}68$ „ $2{\cdot}058$
$d - \frac{1}{2}(c + e) = V_w$	$= 77{\cdot}07$ „ $3{\cdot}129.$

Aus beiden Analysen ergiebt sich im Mittel:

$$V = 1{\cdot}000$$
$$V_k = 2{\cdot}050$$
$$V_c = 2{\cdot}081$$
$$V_w = 3{\cdot}129,$$

und mit Hülfe der Gleichungen (3), (4), (5), (6) folgende Volumenzusammensetzung des Gases:

Kohlenstoffdampf	1·025
Wasserstoff	3·129
Sauerstoff	0·484
Condensirt zu . . .	1·000.

Als weiteres Beispiel der Untersuchung eines nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Gases wähle ich eine von Frankland vor langer Zeit in meinem Laboratorium ausgeführte Analyse des Aethyls. Dieses Gas, wie alle Kohlenwasserstoffe, welche ihre Bestandtheile in einem sehr condensirten Zustande enthalten, explodirt bei der Verbrennung auf das Heftigste. Man muss daher auf ein Volumen dieses Gases sechs bis sieben Volumina Sauerstoff und 20 bis 24 Volumina Luft anwenden.

Analyse 3.

	Vol.	Druck	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck
Angewandtes Gas	91·8	0·1186	12·8	10·40 = a
Nach Zusatz von Luft . . .	471·2	0·5215	13·0	234·56 = b
„ Zusatz von O	535·1	0·5800	12·9	296·35 = c
„ der Verbrennung . . .	498·8	0·5461	12·8	260·19 = d
„ Absorption des CO_2 .	454·3	0·5043	13·0	218·69 = e
„ Zulassung von H . . .	644·7	0·6769	13·1	416·41 = f
„ der Verbrennung . . .	532·7	0·5770	13·0	293·39 = g

Die aus diesen Beobachtungen abgeleiteten Rechnungselemente sind:

$$a = V = 10{\cdot}40 \text{ oder } 1{\cdot}000$$
$$(d - e) = V_k = 41{\cdot}50 \quad „ \quad 3{\cdot}990$$
$$(c - d) = V_c = 36{\cdot}16 \quad „ \quad 3{\cdot}477$$
$$e - \tfrac{1}{3}(f - g) - 0{\cdot}7904\,(b - a) = V_n = 0{\cdot}51.$$

Der für V_n gefundene Werth liegt auch hier innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler und zeigt, dass das Gas keinen Stickstoff als Bestandtheil enthält. Substituirt man die gefundenen auf $V = 1$ bezogenen Werthe in die Gleichung (3) und (7), so erhält man die Volumenzusammensetzung:

Kohlenstoffdampf	1·995
Wasserstoff	4·954
Condensirt zu . . .	1·000.

Die gefundenen Zahlen zeigen daher, dass das entwickelte Gas in einem Volumen aus zwei Volumen Kohlenstoffdampf und fünf Volumen Wasserstoff besteht.

Als Beispiel eines Gases, welches nur Sauerstoff und Stickstoff ohne Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, lasse ich noch die Analyse des Stickoxyduls folgen. Dasselbe war aus reinem salpetersauren Ammoniumoxyd bereitet und mit Kalilösung gewaschen.

Analyse 4.

	Vol.	Druck	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck
Angewandtes Stickoxydul . .	140·2	0·2175	14·4	28·97 = a
Nach Zusatz von H	248·4	0·3219	14·4	75·98 = b
„ der Explosion	191·4	0·2664	14·0	48·50 = c
„ Zusatz von O	228·8	0·2931	12·8	64·06 = d
„ der Explosion	160·6	0·2253	13·7	34·46 = e

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

	$V = 1$ gesetzt:
$a = V = 28{\cdot}97$	oder 1·000
$(b - c) = V_c = 27{\cdot}48$	„ 0·948
$c - {}^2/_3\,(d - e) = V_n = 28{\cdot}77$	„ 0·992,

und durch Substitution derselben in die Gleichungen (5) und (8) die nachstehende Volumenzusammensetzung für das Gas:

Stickstoff	0·992
Sauerstoff	0·470
Condensirt zu . . .	1·000.

Die Abweichung der gefundenen von der theoretisch berechneten Zusammensetzung, welche in einem Volumen des Gases ein Volumen Stickstoff und ein halbes Volumen

Sauerstoff fordert, ist zwar nicht sehr erheblich, aber doch grösser, als sie bei dergleichen eudiometrischen Bestimmungen zu sein pflegt. Der theoretischen Zusammensetzung nach müsste das Volumen des verbrannten Wasserstoffs sowohl als das des ausgeschiedenen Stickstoffs dem Volumen des angewandten Gases gleich sein. Der Versuch giebt:

Angewandtes Gas a . . . . . $= 28{\cdot}97$
Verbrannter Wasserstoff $(b - a) - {}^2/_3 (d - e) = 27{\cdot}28$
Ausgeschiedener Stickstoff $c - {}^2/_3 (d - e)$. $= 28{\cdot}77$.

Diese Zahlen zeigen, dass die Verbrennung des Wasserstoffs auf Kosten des im Gase enthaltenen Sauerstoffs keine ganz vollständige war, dass mithin, um befriedigendere Resultate zu erhalten, der Wasserstoffzusatz bei der Verbrennung vermehrt werden muss.

B. Analyse von Gasgemengen.

Eine zweite Classe von gasometrischen Aufgaben bezieht sich auf die Scheidung gemengter Gase von bekannter Zusammensetzung. Wenn sich auch die dabei zu befolgenden Trennungsmethoden wesentlich nach der speciellen Natur der zu scheidenden Gase richten müssen, so ist doch die Reihenfolge, in der sie zur Anwendung kommen, im Allgemeinen dieselbe.

Man beginnt mit der Absorption derjenigen Gase, welche sich leicht zerstören oder in Verbindungen überführen lassen. Die Analyse des unabsorbirt gebliebenen Gasrückstandes, der gewöhnlich ausser Stickstoff nur noch brennbare Bestandtheile enthält, bildet den zweiten Theil der Untersuchung. Zu den absorptiven Bestimmungen

dient das S. 26 abgebildete Schnabelrohr Fig. 18. Als Absorptionsmittel können nur solche Substanzen benutzt werden, welche entweder gar keine oder eine scharf bestimmbare Dampftension besitzen. Um sie ohne Luftzutritt mit dem Gase in Berührung zu bringen, giebt man ihnen die Gestalt kleiner Kugeln, die vermittelst eines daran befindlichen Platindrahtes durch das Quecksilber in das Absorptionsrohr emporgeschoben werden.

Solche Kugeln werden, wenn sie aus schmelzbaren Substanzen bestehen, in gewöhnlichen eisernen Kugelformen gegossen, deren Eingusscanal man durch Abfeilen zuvor entfernt hat. Der mit einer kleinen Umbiegung versehene Platindraht wird vertical in die Form gesenkt und das geschmolzene Absorptionsmittel unter der Vorsichtsmassregel eingegossen, dass die in der Gussöffnung durch Zusammenziehung der erstarrenden Masse entstehende kleine Vertiefung durch Nachgiessen fortwährend wieder ausgefüllt wird. Es ereignet sich oft, dass die Kugel beim Oeffnen der erkalteten Form in zwei Theile zerreisst. Dies vermeidet man leicht dadurch, dass die Form vor dem Oeffnen einige Augenblicke in der Flamme einer Lampe erhitzt wird. Körper, die nicht schmelzbar sind, werden zum feinsten Pulver zerrieben, und das mit Wasser zu einem Brei angemengte Pulver in die Kugelform um den darin befindlichen Platindraht gepresst, wodurch sie nach dem Trocknen hinlängliche Festigkeit erlangen, um sie durch das Quecksilber emporführen zu können. So bereitete Kugeln bieten indessen nicht selten den Uebelstand dar, dass sie erhebliche Gasmengen in ihren Poren absorbiren. Sie lassen sich in diesem Falle nur dann benutzen, wenn sie zuvor mit einer für Gasabsorption unempfänglichen Flüssigkeit, z. B. mit concentrirter syrupsdicker Phosphorsäure oder dergleichen, durchtränkt wer-

den. Handelt es sich darum, Flüssigkeiten auf das Gas einwirken zu lassen, so wendet man mit Platindrähten versehene Coakskugeln an, welche porös genug sind, um eine zur Absorption hinreichende Flüssigkeitsmenge aufzunehmen. Dieselben werden aus einem fein pulverisirten Gemenge von ungefähr 1 Theil fetter, möglichst schwefelkiesfreier Steinkohle und 2 Theilen Coaks angefertigt. Man presst diese Masse um den Platindraht in die noch mit ihrem Eingusscanal versehene Kugelform und erhitzt die letztere langsam zwischen Kohlen bis zum stärkeren Rothglühen. Wird die Masse zu porös oder noch nicht hinlänglich fest, so tränkt man die zuvor über 100° erhitzte Kugel in concentrirten Zuckersyrup oder in Steinkohlentheer und glüht sie darauf in der offenen Flamme einer Glasbläserlampe noch einmal stark aus. Vor dem Gebrauche müssen solche Kugeln stets mit Salpetersäure und dann noch mit Salzsäure ausgezogen werden, um die darin möglicher Weise vorhandenen Metalle und Schwefelmetalle zu entfernen. Statt der Coaksmasse ist es oft vortheilhaft, Papiermaché anzuwenden, das man aus Löschpapier bereitet und um den Platindraht in eine noch mit Eingusscanal versehene Kugelform stampft oder presst.

Obgleich das ganze Volumen solcher Kugeln gewöhnlich kaum mehr als einen Theilstrich der Absorptionsröhre einzunehmen braucht, so kann doch die an der Oberfläche adhärirende atmosphärische Luft leicht einen Fehler von 0·05 bis 0·1 Theilstrichen zur Folge haben. Um diesen übrigens schon verschwindend kleinen Fehler noch mehr zu verringern, taucht man die zuvor befeuchtete, zwischen Zeigefinger, Daumen und Mittelfinger gehaltene Kugel unter das Quecksilber, streift die Luft mit den Fingern nach dem Draht hin ab und lässt diesen zwischen Daumen und Zeigefinger emporgleiten, bis die Kugel unter

dem Quecksilber an der Wandung des Absorptionsrohrs zum Vorschein kommt. Erscheint sie nur an einem Pünktchen sichtbar, so kann man sie bis in das Gas emporschieben; ist sie dagegen mit einer grösseren Luftblase umgeben, so zieht man sie zurück, um die Operation von Neuem zu wiederholen. Bei dem Entfernen der Kugel aus dem Gase zieht man sie stossweise unter das Quecksilber, bis sie ebenfalls an der Glaswandung nur an einem kleinen Pünktchen erkennbar ist. Werden diese Vorsichtsmassregeln gehörig beobachtet, so lässt sich eine solche Kugel drei bis vier Mal ein- und ausführen, ohne dass an dem zu messenden Gasvolumen eine Veränderung bemerkbar wird.

Die Absorptionsmittel als Flüssigkeitsschicht anzuwenden, ist nur in besonderen Fällen vorzuziehen, von denen weiter unten bei der Bestimmung der Kohlensäure die Rede sein wird.

Nach diesen Betrachtungen über die bei solchen eudiometrischen Analysen auszuführenden Operationen wende ich mich zu den Gleichungen, durch welche das Volumen der Gemengtheile eines Gasgemisches gefunden werden.

Betrug das zur Analyse verwendete Gasvolumen $\mathfrak{V}$ nach Absorption des ersten Gases noch $\mathfrak{V}_1$, nach der des zweiten $\mathfrak{V}_2$ und nach der des n^{ten} $\mathfrak{V}_n$, so besteht das Gas aus $\mathfrak{V} - \mathfrak{V}_1$ des ersten, $\mathfrak{V}_1 - \mathfrak{V}_2$ des zweiten, $\mathfrak{V}_2 - \mathfrak{V}_n$ des n^{ten} Gases und aus $\mathfrak{V}_n$ eines Gemenges nicht absorbirbarer meistens entzündlicher Gase. Enthält dies Gemenge vier brennbare Bestandtheile, so können dieselben dadurch bestimmt werden, dass man einen Theil V des Gases $\mathfrak{V}_n$ in das Verbrennungseudiometer überfüllt, mit Sauerstoff verpufft und das gebildete Kohlensäurevolumen, die Contraction oder statt derselben den verbrannten Sauerstoff und

das erzeugte Wasserdampfvolumen, ganz wie oben angegeben wurde, ermittelt.

Die einzelnen Volumina der Gemengtheile des gemessenen Gasvolumens V seien X, Y, Z, W, das Kohlensäurevolumen, welches von der Einheit eines jeden dieser Gemengtheile durch Verbrennung erhalten wird, a_1, b_1, c_1, d_1, die Sauerstoffvolumina, welche zur Verbrennung derselben Einheiten nöthig sind oder, wenn man es vorzieht, die Contraction, welche bei der Verbrennung dieser Einheiten eintritt, a_2, b_2, c_2, d_2, das Volumen des aus diesen Einheiten bei der Verbrennung erzeugten Wasserdampfes a_3, b_3, c_3, d_3. Es sei ausserdem durch Versuche bestimmt V_1 das Gesammtvolumen der aus V durch Verbrennung erhaltenen Kohlensäure, ferner V_2 die zu dieser Verbrennung nöthige Sauerstoffmenge oder statt deren die bei dieser Verbrennung eintretende Contraction, und endlich V_3 das aus der Gasmenge V durch Verbrennung erzeugte Wasserdampfvolumen, so ergeben sich die Werthe von X, Y, Z, W aus folgenden Gleichungen, in denen a, b, c und $d = 1$ zu setzen sind.

$$V = a\,X + b\,Y + c\,Z + d\,W$$
$$V_1 = a_1 X + b_1 Y + c_1 Z + d_1 W$$
$$V_2 = a_2 X + b_2 Y + c_2 Z + d_2 W$$
$$V_3 = a_3 X + b_3 Y + c_3 Z + d_3 W$$

$$X = \frac{1}{\Delta}(VA + V_1 A_1 + V_2 A_2 + V_3 A_3)$$

$$Y = \frac{1}{\Delta}(VB + V_1 B_1 + V_2 B_2 + V_3 B_3)$$

$$Z = \frac{1}{\Delta}(VC + V_1 C_1 + V_2 C_2 + V_3 C_3)$$

$$W = \frac{1}{\Delta}(VD + V_1 D_1 + V_2 D_2 + V_3 D_3)$$

$$
\begin{aligned}
A &= b_1(c_2 d_3 - c_3 d_2) + b_2(c_3 d_1 - c_1 d_3) + b_3(c_1 d_2 - c_2 d_1)\\
A_1 &= b_2(c_3 d - c\ d_3) + b_3(c\ d_2 - c_2 d) + b\ (c_2 d_3 - c_3 d_2)\\
A_2 &= b_3(c\ d_1 - c_1 d) + b\ (c_1 d_3 - c_3 d_1) + b_1(c_3 d - c\ d_3)\\
A_3 &= b\ (c_1 d_2 - c_2 d_1) + b_1(c_2 d - c\ d_2) + b_2(c\ d_1 - c_1 d)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
B &= c_1(d_2 a_3 - d_3 a_2) + c_2(d_3 a_1 - d_1 a_3) + c_3(d_1 a_2 - d_2 a_1)\\
B_1 &= c_2(d_3 a - d\ a_3) + c_3(d\ a_2 - d_2 a) + c\ (d_2 a_3 - d_3 a_2)\\
B_2 &= c_3(d\ a_1 - d_1 a) + c\ (d_1 a_3 - d_3 a_1) + c_1(d_3 a - d\ a_3)\\
B_3 &= c\ (d_1 a_2 - d_2 a_1) + c_1(d_2 a - d\ a_2) + c_2(d\ a_1 - d_1 a)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
C &= d_1(a_2 b_3 - a_3 b_2) + d_2(a_3 b_1 - a_1 b_3) + d_3(a_1 b_2 - a_2 b_1)\\
C_1 &= d_2(a_3 b - a\ b_3) + d_3(a\ b_2 - a_2 b) + d\ (a_2 b_3 - a_3 b_2)\\
C_2 &= d_3(a\ b_1 - a_1 b) + d\ (a_1 b_3 - a_3 b_1) + d_1(a_3 b - a\ b_3)\\
C_3 &= d\ (a_1 b_2 - a_2 b_1) + d_1(a_2 b - a\ b_2) + d_2(a\ b_1 - a_1 b)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
D &= a_1(b_2 c_3 - b_3 c_2) + a_2(b_3 c_1 - b_1 c_3) + a_3(b_1 c_2 - b_2 c_1)\\
D_1 &= a_2(b_3 c - b\ c_3) + a_3(b\ c_2 - b_2 c) + a\ (b_2 c_3 - b_3 c_2)\\
D_2 &= a_3(b\ c_1 - b_1 c) + a\ (b_1 c_3 - b_3 c_1) + a_1(b_3 c - b\ c_3)\\
D_3 &= a\ (b_1 c_2 - b_2 c_1) + a_1(b_2 c - b\ c_2) + a_2(b\ c_1 - b_1 c)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Delta &= a A + a_1 A_1 + a_2 A_2 + a_3 A_3\\
&= b B + b_1 B_1 + b_2 B_2 + b_3 B_3\\
&= c C + c_1 C_1 + c_2 C_2 + c_3 C_3\\
&= d D + d_1 D_1 + d_2 D_2 + d_3 D_3
\end{aligned}
$$

oder wenn nur drei Gase zu bestimmen sind:

$$
\begin{aligned}
V &= a\ X + b\ Y + c\ Z\\
V_1 &= a_1 X + b_1 Y + c_1 Z\\
V_2 &= a_2 X + b_2 Y + c_2 Z
\end{aligned}
$$

$$X = \frac{1}{\Delta}(V A + V_1 A_1 + V_2 A_2)$$

$$Y = \frac{1}{\Delta}(V B + V_1 B_1 + V_2 B_2)$$

$$Z = \frac{1}{\Delta}(V C + V_1 C_1 + V_2 C_2)$$

$$
\begin{aligned}
A &= b_1 c_2 - b_2 c_1 \\
A_1 &= b_2 c - b c_2 \\
A_2 &= b c_1 - b_1 c \\
B &= c_1 a_2 - c_2 a_1 \\
B_1 &= c_2 a - c a_2 \\
B_2 &= c a_1 - c_1 a \\
C &= a_1 b_2 - a_2 b_1 \\
C_1 &= a_2 b - a b_2 \\
C_2 &= a b_1 - a_1 b \\
\Delta &= a A + a_1 A_1 + a_2 A_2 \\
&= b B + b_1 B_1 + b_2 B_2 \\
&= c C + c_1 C_1 + c_2 C_2
\end{aligned}
$$

oder endlich für ein Gemenge von zwei Gasen:

$$
\begin{aligned}
V &= a X + b Y \\
V_1 &= a_1 X + b_1 Y \\
X &= \frac{1}{\Delta} (V b_1 - V_1 b) \\
Y &= \frac{1}{\Delta} (V_1 a - V a_1) \\
\Delta &= a b_1 - a_1 b.
\end{aligned}
$$

Enthält das Gasvolumen V als fünften Gemengtheil noch ein anderes nicht entzündliches und nicht absorbirbares Gas U, z. B. Stickstoff, so lässt sich auch dieses noch leicht finden, wenn man das Sauerstoffvolumen, welches nach der Verbrennung und Kohlensäureabsorption nur allein noch neben dem zu bestimmenden indifferenten Gase übrig geblieben ist, durch Verbrennen mit einem Ueberschuss von Wasserstoff ermittelt und von dem gesammten nach der Kohlensäureabsorption übrig gebliebenen Gasvolumen abzieht.

Hat man auf diese Weise gefunden, dass die dem Volumen $\mathfrak{V}_n$ entnommene Gasprobe V von den vorhandenen fünf Gasen die Volumina X, Y, Z, W, U enthält, so braucht man diese Werthe nur mit $\frac{\mathfrak{V}_n}{V}$ zu multipliciren, um die entsprechenden in $\mathfrak{V}_n$ vorhandenen Gasvolumina zu erhalten.

Für jeden speciellen Fall lassen sich die eben entwickelten allgemeinen Gleichungen einfacher noch auf folgende Weise ableiten. Es sei z. B. ein Gasvolumen gegeben, welches die zu bestimmenden unbekannten Volumina Kohlenoxyd v_k, Grubengas v_g, Wasserstoff v_w und Elayl v_e enthält; es sei ferner das Volumen des Gasgemenges V, die Contraction, welche bei seiner Verbrennung beobachtet wurde, V_c, das Volumen der dabei gebildeten Kohlensäure V_k und das Dampfvolumen des bei der Verbrennung gebildeten Wassers V_w. Um die Gleichungen für die vier Unbekannten aufzustellen, construirt man sich mit Hülfe der im Anhange gegebenen Tafel VII. folgende Tabelle:

I. Namen der Gase	Kohlenoxyd	Grubengas	Wasserstoff	Elayl
II. Zusammensetzung	1 Vol. { ½ Vol. C, ½ Vol. O	1 Vol. { ½ Vol. C, 2 Vol. H	1 Vol. { 1 Vol. H	1 Vol. { 1 Vol. C, 2 Vol. H
III. Contraction . . .	½	2	³/₂	2
IV. Erzeugte Kohlens.	1	1	0	2
V. Erzeug. Wasserd.	0	2	1	2

Die erste Horizontalcolumne enthält die Bezeichnung der betreffenden Gase, die zweite die in der Volumeneinheit derselben enthaltenen Bestandtheile dem Volumen nach, die dritte die Contraction, welche die Volumeneinheit derselben bei der Verbrennung erleidet, die vierte das von der Volumeneinheit gebildete Kohlensäurevolumen

und die fünfte das von der Volumeneinheit gebildete Wasserdampfvolumen. Die Contraction, welche ein Volumen Kohlenoxydgas bei der Verbrennung mit Sauerstoff erleidet, ergiebt sich aus folgender Betrachtung: Es verschwindet 1 Vol. Kohlenoxyd, ferner $^1/_2$ Vol. Sauerstoff, welcher zur Umwandlung des Kohlenoxydes in Kohlensäure diente, dagegen tritt ein aus $^1/_2$ Vol. Kohlenstoffdampf gebildetes Volumen Kohlensäure hinzu. Die Contraction ist daher $1 - 1 + {}^1/_2 = {}^1/_2$. Auf dieselbe Weise ergeben sich für je ein Volumen der übrigen Gase die in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Contractionen. Das aus einem Volumen der Gase gebildete Kohlensäurevolumen findet man durch Multiplication der darin enthaltenen Volumina Kohlenstoffdampf mit 2; das Volumen des gebildeten Wasserdampfes ist dem in einem Volumen des Gases enthaltenen Wasserstoff gleich.

Giebt demnach die Volumeneinheit des Kohlenoxydes, Grubengases, Wasserstoffes und des Elayls der Reihe nach die Contraction $^1/_2$, 2, $^3/_2$, 2, so geben die im Gasvolumen V enthaltenen zu bestimmenden Gasvolumina v_k, v_g, v_w und v_e der Reihe nach die Contraction $^1/_2\ v_k$, $2\ v_g$, $^3/_2\ v_w$, $2\ v_e$. Die Summe dieser einzelnen Contractionen muss aber der durch die Analyse gefundenen Gesammtcontraction V_c gleich sein. Man hat also:

$$V_c = {}^1/_2\ v_k + 2\ v_g + {}^3/_2\ v_w + 2\ v_e,$$

und ebenso:

$$V_k = v_k + v_g + 2\ v_e$$
$$V_w = 2\ v_g + v_w + 2\ v_e,$$

und als vierte Gleichung:

$$V = v_k + v_g + v_w + v_e.$$

Daraus folgt:

$$(9) \ldots v_k = V_w + 2V - 2V_c$$
$$(10) \ldots v_g = 5V_w + 4V - 6V_c - V_k$$
$$(11) \ldots v_w = 4V_c - 2V - 3V_w$$
$$(12) \ldots v_e = 4V_c + V_k - 3V_w - 3V.$$

Fehlte in dem Gasgemisch eines der drei Gase, z. B. das Elayl, und enthielte dasselbe demzufolge nur drei Gemengtheile, so wird die am unbequemsten und am wenigsten genau auszuführende Bestimmung des Wasserdampfes V_w entbehrlich. Um für diesen Fall die nöthigen drei Gleichungen zu erhalten, berechnet man aus Gleichung (12), indem man in derselben $v_e = 0$ setzt, den Werth von V_w und substituirt diesen Werth in die Gleichungen (9), (10), (11). Man findet dann für die drei fraglichen Gase:

$$(13) \ldots v_k = {}^1/_3 V_k + V - {}^2/_3 V_c$$
$$(14) \ldots v_g = {}^2/_3 V_k + {}^2/_3 V_c - V$$
$$(15) \ldots v_w = V - V_k.$$

Wenn es sich um Gemenge von zwei Gasen handelt, und mithin von den beobachteten Werthen V, V_c, V_k nur zwei zur Berechnung nöthig sind, so schliesst man auch hier von diesen Grössen diejenige aus, deren Bestimmung die mindere Sicherheit gewährt. Handelt es sich z. B. um die Analyse eines Gemenges von Stickstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff, so verzichtet man auf die Grösse V, weil diese durch Subtraction des bei der Analyse gefundenen Stickstoffvolumens von dem ursprünglich abgemessenen Volumen des Gasgemisches erhalten wird, und daher das so bestimmte Volumen V noch mit den bei der Stickstoffbestimmung begangenen unvermeidlichen Beobachtungsfehlern mitbelastet ist. Wäre kein Stickstoff vorhanden, so würde man besser V und V_c benutzen, weil für diesen

Fall diese Grössen durch den Versuch genauer bestimmt werden können, als V_k. Für ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff ohne Stickstoff wählt man daher am besten die Gleichungen:

(16) . . . . $v_k = {}^3/_2\, V - V_c$

(17) . . . . $v_w = V_c - {}^1/_2\, V$,

und für ein solches Gemenge mit Stickstoff die Gleichungen:

(18) . . . . . $v_k = V_k$

(19) . . . . . $v_w = {}^2/_3\, V_c - {}^1/_3\, V_k$,

welche sich unmittelbar auf die eben angegebene Weise aus den Gleichungen (13), (14), (15) ergeben.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen können wir uns zu der Bestimmung der einzelnen Gase selbst wenden.

1. Stickstoff.

Man kann sehr leicht Stickstoff mit Sauerstoff direct zu Salpetersäure verbinden, wenn man beide Gase mit ihrem doppelten Volumen Knallgas verpufft. Beträgt das Knallgas das Drei- bis Fünffache, so entsteht eine solche Menge Salpetersäure, dass das mit dem verbrannten Gase in Berührung kommende Quecksilber unter Stickoxydentwickelung gelöst wird und die Eudiometerwandungen sich bei dem Austrocknen des Gases mit Krystallen von salpetersaurem Quecksilberoxydul bedecken. Genaue Resultate lassen sich indessen durch eine solche Verbrennung nicht erzielen, weil dieselbe niemals vollständig vor sich geht und sowohl die Tension der gebildeten Salpetersäuredämpfe, als auch das auf Kosten dieser Säure entwickelte Stickoxyd eine genaue Messung unmöglich macht.

Die nachstehenden, mit Gemischen von elektrolytischem Knallgas und atmosphärischer Luft angestellten Versuche zeigen die Grenzen, innerhalb welcher der Stickstoff sich noch mit dem Sauerstoff zu Salpetersäure verbindet.

Analyse 5.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Angewandte Luft. . .	275·2	0·4779	17·5	123·62
+ Knallgas . . .	298·3	0·5006	17·7	140·24
Keine Explosion . . .	298·3	0·5006	17·7	140·24
+ Knallgas . . .	319·0	0·5210	17·7	156·09
Nach der Explosion . .	274·7	0·4784	17·2	123·64
+ Knallgas . . .	331·1	0·5344	17·2	166·47
Nach der Explosion . .	272·1	0·4821	16·3	123·80
+ Knallgas . . .	341·6	0·5521	16·3	177·67
Nach der Explosion . .	272·1	0·4824	16·7	123·70
Angewandte Luft. . .	278·6	0·4895	16·7	128·52
+ Knallgas . . .	361·0	0·5711	16·9	194·22
Nach der Explosion . .	278·6	0·4896	16·9	128·50
+ Knallgas . . .	379·8	0·5912	17·3	211·17
Nach der Explosion . .	278·0	0·4899	16·6	128·40
Angewandte Luft. . .	285·9	0·4985	16·4	134·45
+ Knallgas . . .	409·7	0·6225	16·7	240·35
Nach der Explosion . .	285·2	0·4976	16·8	133·70
+ Knallgas . . .	435·2	0·6488	16·8	266·00
Nach der Explosion . .	281·0	0·4921	16·7	130·32
Angewandte Luft. . .	169·1	0·4407	6·3	72·84
+ Knallgas . . .	378·5	0·6483	6·7	239·51
Nach der Explosion . .	153·4	0·4342	6·5	65·06

100 Vol. Luft mit
13·45 Knallgas verbrannten daher nicht mehr.
100 Vol. Luft mit

26·26	Knallgas	verbrannt,	hinterliessen	100·02	rückst. Luft
34·66	„	„	„	100·15	„ „
43·72	„	„	„	100·07	„ „
51·12	„	„	„	99·98	„ „
64·31	„	„	„	99·90	„ „
78·76	„	„	„	99·43	„ „
97·84	„	„	„	96·92	„ „
226·04	„	„	„	88·56	„ „

Die Ungenauigkeit und Unsicherheit, welche viele der älteren, auf gasometrischem Wege gewonnenen Resultate darbieten, haben hauptsächlich ihren Grund in dem Umstande, dass man bei den Gasverbrennungen diese Salpetersäurebildung unbeachtet gelassen hat. Man vermeidet sie leicht, wenn man den eben angeführten Versuchen zufolge auf 100 Vol. nicht brennbares Gas nie mehr als 26 bis 64 Vol. brennbares Gas anwendet.

Um zu sehen, ob ein Gas aus reinem Stickstoff besteht, oder ob es ausser diesem noch Sauerstoff oder ein brennbares Gas enthält, verfährt man auf folgende Weise: Man ermittelt zuerst, ob das Gas an und für sich entzündlich ist, indem man einen elektrischen Funken durch ein gemessenes Volumen desselben schlagen lässt. Findet keine Entzündung statt, so folgt daraus, dass keine grösseren Mengen eines brennbaren Gases neben Sauerstoff dem Stickgase beigemengt sind. Es werden nun auf 100 Vol. des Gases ungefähr 40 Vol. Knallgas zugelassen und die Verbrennung bewirkt. Verändert sich dadurch das anfängliche Gasvolumen nicht, so ist mit Sicherheit anzunehmen, dass überhaupt kein Sauerstoff

neben einem brennbaren Bestandtheile vorhanden war. Um sodann zu sehen, ob Sauerstoff ohne ein brennbares Gas vorhanden ist, fügt man Wasserstoff und so viel Knallgas hinzu, dass das anfängliche Volumen nebst dem zugesetzten Wasserstoff sich zu dem Knallgas wiederum ungefähr wie 100 : 40 verhält. Erhält man nach der Explosion das ursprüngliche Gas nebst dem zugesetzten Wasserstoff unverändert wieder, so beweist dies die Abwesenheit des Sauerstoffs, und es ist nur noch zu ermitteln, ob keine Spuren ohne beigemengten Sauerstoff auftretender brennbarer Bestandtheile zugegen sind. Dies geschieht durch Verbrennung des Gasgemenges mit überschüssiger atmosphärischer Luft, die man in einem solchen Verhältniss hinzufügt, dass das aus dem zugesetzten Wasserstoff und dem Sauerstoff der Luft hervorgehende Knallgas gegen die übrigen nicht verbrennlichen Gase sich dem Volumen nach wie 26 bis 64 zu 100 verhält. Entsprechen $^2/_3$ des bei der Explosion dieses Gemenges verschwundenen Gases genau dem zugesetzten Wasserstoff, so kann man das untersuchte Gas als reinen Stickstoff betrachten.

Da die Gasvolumina im Eudiometer stets unter verschiedenem Druck abgelesen zu werden pflegen, das bei der Analyse zu beobachtende Verhältniss des verbrennenden Theiles zu dem nicht verbrennenden sich aber auf Gase von gleichem Druck bezieht, so würde jedesmal eine weitläufige Rechnung erforderlich sein, um die dem gewünschten Verhältniss entsprechende Knallgasmenge zu finden. Man vermeidet diese Weitläufigkeit dadurch, dass man ein- für allemal in das Eudiometer gleich grosse Luftmengen aufsteigen lässt, den Quecksilberstand, der diesen successiv hinzutretenden Luftmengen entspricht, bestimmt und in einer Tabelle zusammenstellt, wobei man, da es sich bei dem Gebrauch der Tabelle nur um eine

approximative Schätzung der in das Eudiometer einzulassenden Gasvolumina handelt, die Barometerstände sowie die kleinen unvermeidlichen Unterschiede in der Temperatur und im Quecksilberniveau der Wanne als unerheblich vernachlässigen kann. Es möge z. B. von den successiv zugesetzten gleich grossen Luftmassen

						Differenz
die	1ste	entsprechen	dem	Theilstrich	100	
						23
„	2te	„	„	„	123	
						22
„	3te	„	„	„	145	
						21
„	4te	„	„	„	166	
						20
„	5te	„	„	„	186	
						18
„	6te	„	„	„	204	
						17
„	7te	„	„	„	221	
						16
„	8te	„	„	„	237	
						16
„	9te	„	„	„	253	
						14
„	10te	„	„	„	267	

so lässt sich leicht mit Hülfe dieser Tabelle die einem geforderten Verhältniss entsprechende einem Gase hinzuzusetzende Knallgasmenge finden. Es sei z. B. der Ablesung 190 so viel eines Gases hinzuzufügen, dass das Verhältniss des vorhandenen zum zugesetzten sich wie 100 : 30 verhalte. Die der Ablesung 190 in der vorstehenden Tabelle am nächsten kommende Zahl 186 entspricht 5 Vol. 18 Theilstriche sind aber an dieser Stelle des Eudiometers einem Volumen, und mithin die an 190 noch fehlenden 4 Theilstriche noch 0·22 Vol. gleich. Die Ablesung 190 entspricht daher einem auf den Atmosphärendruck reducirten Gasvolumen $5 + 0{\cdot}22 = 5{\cdot}22$. Da ferner $100 : 30 = 5{\cdot}22 : 1{\cdot}57$, so müssen, um dem geforderten Verhältniss zu genügen, 1·57 Volumina Knallgas hinzugefügt werden. Die Gesammtmenge des Gases muss daher

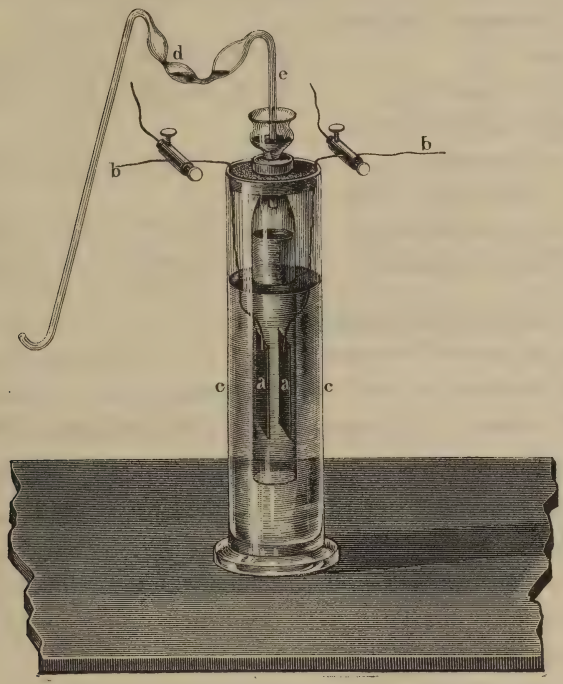
nach dem Knallgaszusatz 5·22 + 1·57 = 6·79 betragen. Diesem Volumen entspricht aber in der Tabelle der durch eine ähnliche Interpolation gefundene Theilstrich 217·4. Man setzt daher so viel Gas hinzu, bis das Volumen diesem Theilstrich entspricht.

Das zu gasometrischen Zwecken dienende Knallgas wird durch Elektrolyse entwickelt und bildet eins der wichtigsten und unentbehrlichsten Hülfsmittel bei der Gasanalyse. Man stellt es vermittelst des kleinen Apparates Fig. 35 dar.

Verbindet man die in zehnfach verdünnte chemisch reine Schwefelsäure eintauchenden Platinplatten *aa* mittelst der daran genieteten Platindrähte *bb* mit den Polen einer drei- bis vierpaarigen Zink-Kohlenkette, so entsteht ein regelmässiger Gasstrom, der jeden Augenblick durch Oeffnen der Kette unterbrochen werden kann. Es ist zweckmässig, den kleinen Apparat, wie es der Holzschnitt zeigt, mit einem nicht leicht gefrierenden Medium, z. B. mit Alkohol, mittelst des Glascylinders *cc* zu umgeben, um eine zu grosse Erhitzung der Zersetzungsflüssigkeiten und der Poldrähte zu verhindern und demselben ein- für allemal die der Höhe der Quecksilberwanne entsprechende Stellung zu geben. Da der Raum über der Flüssigkeit und in dem mit Wasser abgesperrten eingeschlossenen Ableitungsrohr *e*, welches in den Kugeln *d* etwas Schwefelsäure zum Waschen des Gases enthält, kaum einige Cubikcentimeter fasst, so lässt sich die im Apparate befindliche Luft durch eine nicht einmal fünf Minuten andauernde Gasentwickelung völlig austreiben. Der Einfluss, welchen die unter Umständen eintretende Bildung der höheren Oxydationsstufe des Wasserstoffs auf die Zusammensetzung des elektrolytischen Knallgases ausüben kann, ist bei diesem Apparate nicht zu befürchten,

denn die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes findet nur bei dem Beginne der Gasentwickelung statt und hört auf, sobald die Zersetzungsflüssigkeit eine gewisse Menge davon enthält. Mit anderen, nicht entzündlichen Gasen ver-

Fig. 35.



brannt, verschwindet das elektrolytische Knallgas vollständig, ohne einen Rückstand von Wasserstoff oder Sauerstoff zu hinterlassen, wie die nachstehenden, unter sehr wechselnden Verhältnissen wiederholten Versuche zeigen:

Analyse 6.

	Vol.	Druck*).	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Anfängliche Luft, in der bereits einmal Knallgas verbrannt war .	225·8	0·5107	6·4	112·68
Nach Zulassung von Knallgas	295·9	0·5806	6·4	167·87
Nach der Explosion . .	225·5	0·5110	6·2	112·67
Dasselbe 24 Stunden später gemessen . . .	224·8	0·5112	5·7	112·61
Nach abermaliger Zulassung von Knallgas .	314·0	0·5977	5·7	183·84
Nach der Explosion . .	224·4	0·5125	5·7	112·65

Anfängliches Luftvolumen	112·68
Nach der ersten Verbrennung mit 55·19 Knallgas	112·68
Nach 24 Stunden von Neuem gemessen	112·57
Nach abermal. Verbrennung mit 71·23 Knallgas .	112·66

Als Beispiel einer solchen mit elektrolytischem Knallgas ausgeführten Stickstoffbestimmung mag die Analyse des keine Kohlensäure und nur eine Spur von Wasserstoff enthaltenden Quellengases einer kleinen Geisirgruppe im Norden von Island, welche nördlich von Maelifell vorkommt, hier eine Stelle finden.

*) In diesen Druckangaben ist hier, wie bei allen vorhergehenden und folgenden Analysen die Correction der Wasserdampftension und des Niveauunterschiedes im Quecksilberstande des Eudiometers und der Wanne bereits enthalten. Ebenso beziehen sich die Zahlen der ersten Columne stets auf die nach dem Fehler des Meniscus und der Eudiometerkalibrirung corrigirten Volumina.

Analyse 7.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Anfängliches Volumen . .	185·0	0·3948	16·0	69·00
+ Knallgas	229·8	0·4380	16·1	95·05
Nach der Explosion. . .	186·4	0·3934	16·4	69·18
+ Wasserstoff	277·3	0·4838	16·3	126·61
+ Knallgas	360·3	0·5617	16·4	190·92
Nach der Explosion. . .	277·2	0·4837	16·4	126·47
+ Luft	525·7	0·7301	15·8	362·84
Nach der Explosion. . .	447·6	0·6529	16·2	275·88

Gas vor der Verbrennung	69·00
Gas nach der Verbrennung mit Knallgas . . .	69·18
Gas und Wasserstoff vor der Verbrennung . .	126·61
Gas und Wasserstoff nach der Verbrennung mit Knallgas	126·50
Zugesetztes Wasserstoffgas	57·61
Durch Verbrennung mit Luft gefundenes Wasserstoffgas	57·97

Das untersuchte Gas besteht daher nur aus Stickstoff mit einer Spur von Wasserstoff, nämlich:

Stickstoff	99·48
Wasserstoff . . .	0·52
	100·00

2. Sauerstoff.

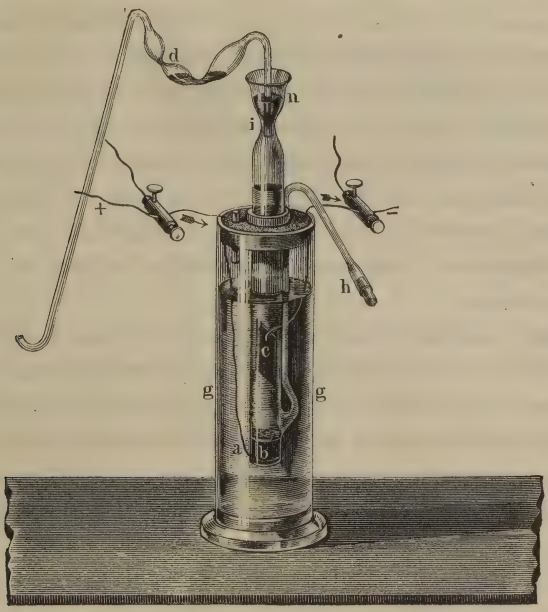
Sauerstoff für sich, oder wenn er mit Stickstoff gemengt ist, wird am genauesten durch Verbrennung mit überschüssigem Wasserstoffgas bestimmt. Da $^2/_3$ des verbrannten Gasvolumens aus Wasserstoff und $^1/_3$ aus Sauerstoff besteht, so ergiebt sich die gesuchte Sauerstoffmenge,

indem man die bei der Verbrennung eintretende Volumenverminderung durch 3 dividirt. Man entwickelt das zur Verbrennung erforderliche Wasserstoffgas in einer kleinen Digerirflasche aus reinem Zink mit verdünnter Schwefelsäure und wäscht es mit Kalilösung in dem aus Fig. 35 ersichtlichen kleinen Kugelapparat des Ableitungsrohres, um es von jeder Spur Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und der mechanisch mit übergerissenen Schwefelsäure zu befreien. Hat die Entwickelung 5 bis 10 Minuten gedauert, so darf man annehmen, dass alle Luft aus der Flüssigkeit und den möglichst kleinen schädlichen Räumen des Entwickelungsapparates verdrängt ist. Will man den höchsten Grad von Genauigkeit erreichen, so ist es vorzuziehen, das Wasserstoffgas auf elektrolytischem Wege zu bereiten. Man bedient sich dazu des Zersetzungsapparates Fig. 36, der chemisch reine, zehnfach mit Wasser verdünnte Schwefelsäure enthält und dessen bei *a* durch einen eingeschmolzenen Platindraht abgeleiteter positiver Pol *b* aus amalgamirtem, in Quecksilber schwimmenden Zinkdraht, dessen negativer Pol *c* aber aus Platinblech besteht. Leitet man den Strom von zwei bis drei Kohlen-Zinkelementen in der mit Pfeilen angedeuteten Richtung durch den Apparat, so erhält man eine gleichmässige Entwickelung von reinem geruchlosen Wasserstoffgas, das bei *d* in dem kleinen Kugelapparat mit einigen Tropfen chemisch reiner Schwefelsäure gewaschen wird. Da sich das Zinkamalgam sehr bald mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd bedeckt, so muss der Apparat nach jedesmaligem Gebrauch entleert und mit neuer Flüssigkeit gefüllt werden. Dies geschieht in der Weise, dass man den Stöpsel des Abflussrohres *h* und das in den Hals *i* eingeschliffene Ableitungsrohr entfernt und die neue Flüssigkeit in das kleine, während des Ver-

suches als Wasserverschluss dienende Reservoir *n* eingiesst, wobei die bei *h* ausfliessende aufgebrauchte Flüssigkeit durch die bei *n* eingegossene verdrängt wird. Auch diese Vorrichtung steht in einem mit Alkohol gefüllten Cylinder *gg*, um eine Erhitzung der Poldrähte zu verhüten.

Weiss man schon oder hat man sich durch einen Präliminarversuch überzeugt, dass das zu bestimmende

Fig. 36.



Sauerstoffgas fast rein ist, so darf man demselben ein drei- bis zehnfaches Volumen Wasserstoff bei der Verbrennung zusetzen. Bei Zusatz noch grösserer Mengen wird die Entzündlichkeit aufgehoben oder, was noch mehr zu befürchten ist, theilweise verhindert. Ist dagegen das Gas ein sauerstoffarmes, so mischt man es mit der doppelten Menge Wasserstoff und lässt, wenn das Gemenge

dadurch noch nicht entzündlich geworden sein sollte, so viel elektrolytisches Knallgas hinzutreten, dass die vollständige Verbrennlichkeit wieder hergestellt ist. Dabei darf man nie versäumen, die Gase vor der Verbrennung auf die früher angegebene Weise gehörig mit einander zu mengen.

Um sich zu überzeugen, dass die Verbrennung nicht an der Grenze der Entzündlichkeit stattgehabt hat, muss der Versuch mit einer etwas grösseren Menge Knallgas noch einmal wiederholt werden. Stimmen beide Versuche nicht mit einander überein, so ist nur der mit der gsösseren Menge brennbaren Gases angestellte als richtig zu betrachten. Bei einiger Erfahrung erkennt man indessen schon leicht an der Stärke der Explosion, ob das Verhältniss des entzündlichen zum nicht entzündlichen Gase ein solches war, dass eine vollständige Verbrennung erfolgen musste.

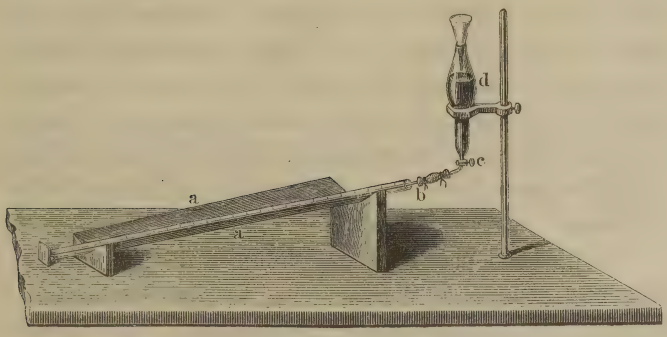
Der Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft lässt sich nach dieser Methode mit der grössten Schärfe bestimmen, wenn man die Versuche in einem mit besonderer Sorgfalt kalibrirten 1 m langen und ungefähr 0·025 m weiten Eudiometer, und in einem Raume anstellt, dessen Temperaturänderungen nur gering und möglichst langsam sind.

Man fängt die Luft in ausgezogenen Arzneiflaschen von ungefähr 14 Unzen Inhalt auf, nachdem man zuvor ein kleines Stück geschmolzenes Chlorcalcium zur Entfernung des Ammoniaks und ein ähnliches Stückchen Kalihydrat zur Beseitigung der Kohlensäure in das Gefäss gebracht und vermittelst eines Wassertropfens an die innere Glaswandung hat ankrystallisiren lassen. Es ist durchaus nothwendig, die Kohlensäure zuvor auf diese Weise aus der zu analysirenden Luft zu ent-

fernen; denn beträgt der Kohlensäuregehalt auch nur 0·05 Volumprocent, so würde diese Menge doch schon einen messbaren Fehler in der Sauerstoffbestimmung zur Folge haben, da Knallgas, mit einem grossen Ueberschuss von Wasserstoff bei Gegenwart von Kohlensäure verbrannt, diese in ein gleiches Volumen Kohlenoxyd verwandelt, wobei ein gleiches Volumen Wasserstoff verschwindet, so dass das verbrannte Gasvolumen um 0·05 Procent zu gross ausfallen würde.

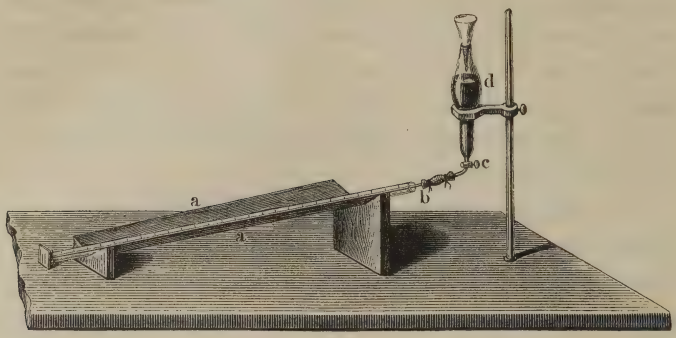
Da die zu solchen genauen Luftanalysen dienenden Eudiometer eine solche Länge besitzen, dass bei verticaler Stellung ein luftleerer Raum in ihrem oberen Theile entsteht, so läuft man Gefahr, dass das Quecksilber bei dem Einlassen der Luft in den leeren Raum emporgeschnellt wird, gegen die Wölbung des Eudiometers anschlägt und dasselbe zertrümmert. Die Röhre muss daher bei dem Einlassen der Luft so tief geneigt werden, dass sich über dem Quecksilber kein leerer Raum mehr befindet. Zum bequemen Einfüllen der ziemlich bedeutenden Quecksilbermasse legt man das Instrument am besten in eine mit Filz gefütterte, gegen 30° geneigte Rinne *aa*, Fig. 37, und

Fig. 37.



lässt in dessen tiefsten Theil ein langes, enges Glasrohr *b* münden, das sich an einem mit Glashahn *c* versehenen

Fig. 38.



und mit Quecksilber gefüllten Trichter *d* befindet. Dabei muss eine durch Anfassen der Röhre bewirkte Erwärmung des Quecksilbers so viel als möglich vermieden werden. Die Luft wird stets im Maximum der Feuchtigkeit gemessen. Man bringt zu diesem Zwecke vor dem Einfüllen des Quecksilbers ein Wassertröpfchen von einer gegen den Rauminhalt des Eudiometers verschwindenden Kleinheit in die Wölbung des Instrumentes, damit sich die inneren Wandungen desselben auf ihrer ganzen Länge während des Füllens benetzen können. Fände nur Benetzung an einer Stelle statt, so würden sich die Wasserdämpfe nicht schnell genug, den Temperaturschwankungen entsprechend, durch den ganzen Raum des Eudiometers verbreiten, und dadurch ein kleiner Fehler entstehen.

Endlich hat man noch das Volumen des bei der Verbrennung gebildeten Wassers dem bei der Verbrennung verschwundenen Gasvolumen hinzuzufügen. Zur Berechnung dieses Wasservolumens genügt es, das verschwundene

auf 1 m Druck und 0° C. reducirte Gasvolumen mit 0·0007 zu multipliciren.

Um einen Massstab für die Genauigkeit dieser Methode zu geben, lasse ich eine Reihe von Analysen folgen, die ich im Januar und Februar 1846 mit Luft aus dem Hofe des Marburger Laboratoriums mehr zur Prüfung der Methode als zur Feststellung der Luftzusammensetzung angestellt habe.

Luftanalysen vom Januar und Anfang Februar 1846.

Analysen 8.

Erste Reihe.

9. Januar. Lufttemp. Max. 1·4° C., Min. 0·25° C. Baromet. 0·7648.

	Vol.	Druck bei 0°.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Angewandtes Luftvol. .	841·8	0·5101	0·3	428·93
Nach Zulassung von H	1051·7	0·7137	0·3	749·77
Nach der Explosion .	878·8	0·5469	0·3	480·09

Luft: in 100 Theilen

N	79·030
O	20·970
	100·000

Angewandtes Luftvol. .	859·3	0·5225	0·6	448·00
Nach Zulassung von H	1051·9	0·7079	0·6	743·01
Nach der Explosion .	870·3	0·5317	0·6	461·72

Luft: in 100 Theilen

N	79·037
O	20·963
	100·000

11. Januar. Lufttemp. Max. — 0·88° C., Min. — 2·6° C., Bar. 0·7562.

	Vol.	Druck bei 0°.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Angewandtes Luftvol. .	885·4	0·5388	0·5	476·20
Nach Zulassung von H	1052·7	0·7031	0·5	738·82
Nach der Explosion .	858·3	0·5136	0·5	440·03

Luft: in 100 Theilen

N	79·073
O	20·927
	100·000

13. Januar. Lufttemp. Max. — 1·5° C., Min. — 2·5° C., Bar. 0·7423.

Angewandtes Luftvol. .	882·2	0·5276	0·9	464·94
Nach Zulassung von H	1053·8	0·6929	0·8	729·38
Nach der Explosion .	861·8	0·5084	0·7	437·83

Luft: in 100 Theilen

N	79·086
O	20·914
	100·000

14. Januar. Lufttemp. Max. — 2·4° C., Min. — 4·9° C., Bar. 0·7477.

Angewandtes Luftvol. .	870·3	0·5213	0·3	453·20
Nach Zulassung von H	1045·0	0·6914	0·3	721·71
Nach der Explosion .	858·0	0·5099	0·2	437·01

Luft: in 100 Theilen

N	79·050
O	20·950
	100·000

Analysen 9.

Zweite Reihe,

mit einem anderen Eudiometer bestimmt.

18. Januar. Lufttemp. Max. 1·4° C., Min. 0° C., Baromet. 0·7397.

	Vol.	Druck bei 0°.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m. Druck
Angewandtes Luftvol. .	831·6	0·5272	0·9	436·97
Nach Zulassung von H	994·7	0·6836	0·9	677·74
Nach der Explosion .	808·0	0·5015	0·9	403·88

Luft: in 100 Theilen

N.	79·094
O	20·906
	100·000

Angewandtes Luftvol. .	845·3	0·5380	1·2	452·78
Nach Zulassung von H	1004·6	0·6917	1·4	691·36
Nach der Explosion .	809·4	0·5057	1·4	407·24

Luft: in 100 Theilen

N	79·072
O	20·928
	100·000

20. Januar. Lufttemp. Max. 6° C., Min. 2·5° C., Baromet. 0·7402.

Angewandtes Luftvol. .	809·6	0·5001	1·7	402·39
Nach Zulassung von H	991·0	0·6751	1·8	664·64
Nach der Explosion .	823·9	0·5041	2·1	412·16

Luft: in 100 Theilen

N	79·073
O	20·927
	100·000

Angewandtes Luftvol. .	833·5	0·5170	2·7	426·74
Nach Zulassung von H	997·1	0·6744	3·0	665·19
Nach der Explosion .	811·8	0·4949	3·0	397·42

Luft: in 100 Theilen

N	79·073
O	20·927
	100·000

22. Jan. Lufttemp. Max. 10·9° C., Min. 5·6° C., Bar. 0·7339. Südsturm.

	Vol.	Druck bei 0°.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Angewandtes Luftvol. .	839·0	0·5236	3·4	433·92
Nach Zulassung von H	991·3	0·6707	3·6	656·20
Nach der Explosion .	801·6	0·4854	3·6	384·03

Luft: in 100 Theilen

N	79·081
O	20·919
	100·000

Angewandtes Luftvol. .	851·4	0·5374	4·0	450·96
Nach Zulassung von H	992·1	0·6725	4·2	657·06
Nach der Explosion .	793·2	0·4797	4·2	374·73

Luft: in 100 Theilen

N	79·120
O	20·880
	100·000

24. Januar. Lufttemp. Max. 10° C., Min. 5° C., Baromet. 0·7384.

Angewandtes Luftvol. .	855·2	0·5448	3·4	460·21
Nach Zulassung von H	1004·7	0·6850	3·4	679·52
Nach der Explosion .	806·0	0·4913	3·6	390·83

Luft: in 100 Theilen

N	79·079
O	20·921
	100·000

Angewandtes Luftvol. .	860·0	0·5382	5·2	454·22
Nach Zulassung von H	1004·6	0·6769	5·4	665·34
Nach der Explosion .	805·0	0·4833	5·3	381·65

Luft: in 100 Theilen

N	79·057
O	20·943
	100·000

26. Januar. Lufttemp. Max. 9·0° C., Min. 8·5° C., Baromet. 0·7334.

	Vol.	Druck bei 0°.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Angewandtes Luftvol. .	842·2	0·5274	5·6	435·35
Nach Zulassung von H	1002·5	0·6825	5·7	670·26
Nach der Explosion .	811·2	0·4994	5·5	397·13

Luft: in 100 Theilen

N	79·073
O	20·927
	100·000

Angewandtes Luftvol. .	868·5	0·5613	5·1	478·59
Nach Zulassung von H	1007·8	0·6930	5·1	685·65
Nach der Explosion .	799·7	0·4909	5·2	385·25

Luft: in 100 Theilen

N	79·066
O	20·934
	100·000

28. Januar. Lufttemp. Max. 5·0° C., Min. 1·8° C., Baromet. 0·7402.

Angewandtes Luftvol. .	841·1	0·5317	5·4	438·58
Nach Zulassung von H	992·7	0·6771	5·4	659·17
Nach der Explosion .	800·6	0·4889	5·3	383·97

Luft: in 100 Theilen

N	79·072
O	20·928
	100·000

Angewandtes Luftvol. .	854·3	0·5474	5·4	458·61
Nach Zulassung von H	1003·2	0·6911	5·5	679·55
Nach der Explosion .	802·8	0·4981	5·5	392·00

Luft: in 100 Theilen

N	79·089
O	20·911
	100·000

30. Januar. Lufttemp. Max. 7·8° C., Min. 3·8° C., Baromet. 0·7457.

	Vol.	Druck bei 0°.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Angewandtes Luftvol. .	851·2	0·5468	6	455·41
Nach Zulassung von H	1010·1	0·6979	6	689·77
Nach der Explosion .	816·9	0·5051	6	403·73

Luft: in 100 Theilen

N	79·111
O	20·889
	100·000

Angewandtes Luftvol. .	856·2	0·5475	6·4	458·05
Nach Zulassung von H	1010·5	0·6945	6·4	685·75
Nach der Explosion .	811·2	0·5028	6·2	398·82

Luft: in 100 Theilen

N	79·108
O	20·892
	100·000

1. Februar. Lufttemp. Max. 9·8° C., Min. 5·1° C., Baromet. 0·7382.

Angewandtes Luftvol. .	862·1	0·5512	6·3	464·51
Nach Zulassung von H	1005·1	0·6866	6·3	674·59
Nach der Explosion .	801·2	0·4906	6·2	384·34

Luft: in 100 Theilen

N	79·160
O	20·840
	100·000

Angewandtes Luftvol. .	854·9	0·5520	5·9	461·97
Nach Zulassung von H	1003·9	0·6940	6·0	681·78
Nach der Explosion .	805·5	0·4980	5·9	392·69

Luft: in 100 Theilen

N	79·141
O	20·859
	100·000

3. Februar. Lufttemp. Max. 6·5° C., Min. 1·2° C., Baromet. 0·7458.

	Vol.	Druck bei 0°.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Angewandtes Luftvol. .	850·7	0·5467	6·2	454·75
Nach Zulassung von H	1010·8	0·7001	6·2	691·95
Nach der Explosion .	812·7	0·5115	6·1	406·63

Luft: in 100 Theilen

N	79·075
O	20·925
	100·000

Angewandtes Luftvol. .	863·7	0·5576	5·5	472·11
Nach Zulassung von H	1006·7	0·6911	5·5	682·02
Nach der Explosion .	800·7	0·4914	5·6	385·60

Luft: in 100 Theilen

N	79·060
O	20·940
	100·000

5. Februar. Lufttemp. Max. 3·8° C., Min. 0·12° C., Baromet. 0·7428.

Angewandtes Luftvol. .	848·5	0·5425	5·5	451·24
Nach Zulassung von H	1003·4	0·6919	5·5	680·57
Nach der Explosion .	806·2	0·5025	5·4	397·29

Luft: in 100 Theilen

N	79·063
O	20·937
	100·000

Angewandtes Luftvol. .	858·0	0·5500	5·4	462·78
Nach Zulassung von H	1002·7	0·6867	5·6	674·72
Nach der Explosion .	798·6	0·4893	5·6	383·99

Luft: in 100 Theilen

N	79·048
O	20·952
	100·000

8. Februar. Lufttemp. Max. 6·1° C., Min. 1·5° C., Baromet. 0·7441.

	Vol.	Druck bei 0°.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Angewandtes Luftvol. .	849·8	0·5460	5·1	455·52
Nach Zulassung von H	1006·0	0·6958	5·0	687·33
Nach der Explosion .	807·5	0·5053	4·7	401·13

Luft: in 100 Theilen

N	79·047
O	20·953
	100·000

Bei Normalbestimmungen über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft lässt sich leicht ein noch höherer Grad von Schärfe erreichen, wenn man die einzelnen Ablesungen von Stunde zu Stunde wiederholt. Aus der Uebereinstimmung der abgelesenen reducirten Volumina ist es dann leicht ersichtlich, an welcher Stelle der Beobachtungsreihe das grösste Gleichgewicht in den Temperaturen eingetreten ist. Ich gebe als Beispiel einer solchen Bestimmung die Analyse einer Luft, die am 31. Mai 1847 ebenfalls im Hofe des chemischen Laboratoriums zu Marburg aufgefangen war und welche mit einem anderen etwas kleineren Eudiometer ausgeführt wurde.

Angew. Luftvol.	6^h 0′	754·9	0·5045	15·4	360·52	360·62
	7^h 0′	755·0	0·5046	15·4	360·63	
	8^h 0′	755·2	0·5047	15·5	360·70	
Nach Zulass. v. H	11^h 0′	904·0	0·6520	15·8	557·20	557·20
	12^h 0′	904·6	0·6521	16·0	557·24	
	1^h 0′	904·9	0·6518	16·0	557·17	
Nach der Explosion	3^h 0′	732·3	0·4781	16·1	330·64	330·54
	4^h 0′	732·5	0·4777	16·1	330·45	
	5^h 0′	732·7	0·4777	16·1	330·54	

N	79·036
O	20·964
	100·000

Tritt eine Temperaturänderung während der Beobachtungen ein, so darf man bei solchen Normalbestimmungen nie unterlassen, die Quecksilbersäulen im Barometer und Eudiometer auf gleiche Dichtigkeit mit Hülfe der Tabelle VI. zu reduciren.

In dem Falle, wo Sauerstoff mit brennbaren Gasen gemengt vorkommt, ist es am zweckmässigsten, denselben durch Absorptionsmittel zu bestimmen. Man kann sich dazu einer unter warmem Wasser gegossenen Phosphorkugel bedienen. Die Absorption mittelst einer solchen erfolgt erst bei Temperaturen über 10 bis 12°, ja sogar unter Umständen erst über 15 bis 25°. Ist namentlich Sauerstoff in grosser Menge vorhanden, oder finden sich Aethyl, Methyl, Elayl und ähnliche Kohlenwasserstoffe unter den Gasen, so kann man oft bis nahe an den Schmelzpunkt des Phosphors erhitzen, ohne dass eine langsame Verbrennung eintritt. Man muss sich daher stets bei dem Beginne des Versuches überzeugen, ob sich die Kugel mit einem weissen Nebel von phosphoriger Säure umgiebt. Ist dies der Fall, so erfolgt die Sauerstoffabsorption vollständig. Niemals darf man aber von der Abwesenheit solcher Nebel auf die Abwesenheit von Sauerstoff schliessen.

Da sich die Wände der Messröhre mit phosphoriger Säure beschlagen, deren Dampftension einen bedeutenden Fehler zur Folge hat, so muss das Gas vor der Ablesung noch auf das Sorgfältigste mit einer Kalihydratkugel getrocknet werden. Dies gelingt aber nur schwierig, da die an den Glaswänden haftende phosphorige Säure zerfliesslich ist. Man wendet daher statt des Phosphors, der die Bildung von etwas Ozon und in Folge dessen eine nicht ganz unerhebliche Oxydation brennbarer Gase veranlassen kann, weit besser eine alkalische concentrirte Lösung von pyrogallussaurem Kali an, welche am besten vermittelst

einer mit diesem Salze getränkten festen Papiermachékugel mit dem Gase in Berührung gebracht wird. Die Absorption geht zwar etwas schwierig, aber doch vollständig von Statten, besonders wenn man die Kugel einmal erneuert. Auch nach diesem Versuche muss das Gas mit einer möglichst wenig wasserhaltigen Aetzkalikugel getrocknet werden. Sind noch andere, durch Kalihydrat absorbirbare Gase vorhanden, so muss man dieselben vor der Anwendung des pyrogallussauren Kalis bestimmen. Das als syrupsdicke Lösung angewandte Kalisalz braucht nicht chemisch rein zu sein. Man reicht vollkommen mit dem unreinen Producte aus, welches durch trockene Destillation von Chinesischen Galläpfeln erhalten wird, wenn man dasselbe im Wasserbade concentrirt und mit Aetzkali übersättigt.

Ein Versuch mit pyrogallussaurem Kali gab für atmosphärische Luft:

Analyse 10.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Angewandte Luft . .	368·9	0·5759	3·1	210·08
Nach Absorption des O	313·8	0·5358	3·1	166·25

	Gefunden.	Wirkliche Zusammensetzung.
Stickstoff . .	79·14	79·04
Sauerstoff . .	20·86	20·96
	100·00	100·00

3. Stickoxyd.

Das Stickoxyd kann nur rein erhalten werden, wenn man das am besten aus verdünnter Salpetersäure und Kupfer bereitete noch unreine Gas von Eisenvitriollösung

absorbiren lässt und die gesättigte Lösung erhitzt. Vermeidet man, die bei dieser Erhitzung zuerst und zuletzt übergehenden Gasportionen aufzufangen, so erhält man ein von Stickstoff und Stickstoffoxydul freies Product.

In Gemengen mit anderen, von Wasser nicht absorbirbaren Gasen lässt sich Stickoxyd durch Eisenvitriollösung trennen. Ist das zu absorbirende Volumen nicht allzugross, so bringt man die Eisenvitriollösung mittelst einer damit durchtränkten Papiermachékugel in das Absorptionsrohr, welches das Gas enthält. Die nachstehende Analyse wurde mit einem Stickoxyd ausgeführt, das noch etwas Stickoxydul enthielt und mit Wasserstoff versetzt war, um eine Ablesung an den oberen nicht kalibrirten Theilstrichen des Absorptionsrohres zu vermeiden.

Analyse 11.

	Vol.	Druck	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck
Wasserstoff	95·0	0·6635	8·6	61·11 = a
Mit Stickoxyd u. Stickoxydul	114·3	0·6834	8·9	75·65 = b
Nach Absorption mit Eisenvitriol	101·0	0·6488	12·0	62·77 = c

Das Gas bestand daher aus:

	In 100 Theilen.
Stickoxydul $(c - a) = 1{\cdot}66$	11·42
Stickoxyd $(b - a) - (c - a) = 12{\cdot}88$.	88·58
	100·00

Ein Gemenge von Stickoxyd und Wasserstoff ist nicht entzündlich; erst durch Zusatz eines grösseren Volumens Stickoxydulgas erlangt dasselbe die Eigenschaft, mit Wasserstoff zu verbrennen, wie folgende Versuche zeigen:

Analyse 12.

	Vol.	Druck	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck
Stickoxyd	153·8	0·2070	13·3	30·36 = *a*
Mit Stickoxydul	199·2	0·2502	13·7	47·46 = *b*
„ Wasserstoff	335·1	0·3828	13·7	122·15 = *c*
„ Stickoxydul	354·8	0·4030	13·0	136·49 = *d*
„ Stickoxydul	414·4	0·4611	11·0	183·69 = *e*
„ Wasserstoff	483·0	0·5268	11·8	243·91 = *f*
Nach der Explosion	348·3	0·3916	12·1	130·61 = *g*
Mit Sauerstoff	391·4	0·4323	12·5	161·80 = *h*
Nach der Explosion	315·9	0·3523	11·7	106·72 = *i*

Das Gemenge *c*, welches auf 1 Vol. Stickoxyd 0·57 Stickoxydul und 2·49 Volumina Wasserstoff enthielt, war durch den elektrischen Funken noch nicht entzündlich; ebenso verhielt sich das Gemenge *d*, welches aus 1 Vol. Stickoxyd, 1·04 Stickoxydul und 2·49 Wasserstoff bestand; erst das Gemisch *f*, welches die Gase in dem Verhältniss von 1 Vol. Stickoxyd, 2·59 Vol. Stickoxydul und 4·44 Vol. Wasserstoff enthielt, explodirte und zwar sehr heftig. Die Verbrennung war aber demungeachtet keine vollständige. Die angewandten 30·36 Vol. Stickoxyd erfordern nämlich zur vollständigen Verbrennung 30·36 Vol. Wasserstoff; nach Abzug des in die Verbrennung des zugesetzten Stickoxyduls eingegangenen Wasserstoffs gab aber der Versuch für das mit dem Stickoxyd verbrannte Wasserstoffvolumen nur:

$$(f-e)+(c-b)-(b-a)-(e-c)-\tfrac{2}{3}(h-i) = 19{\cdot}55 \text{ Vol.},$$

also fast genau $\frac{1}{3}$ zu wenig.

Die Vorgänge bei solchen unvollkommenen Verbrennungen sind unter Umständen von besonderem Interesse. Ist die Zahl der Verbrennungsproducte, welche sich denkbarer Weise dabei bilden können, eine beschränkte, so machen es die bei der Analyse sich ergebenden Werthe V, V_c, V_k, V_n möglich, diese Vorgänge zu ermitteln. Der dabei einzuschlagende Weg wird am besten an einem Beispiel erhellen. Ich wähle dazu die aus den obigen Analysen sich ergebende unvollkommene Verbrennung des Stickoxyds mit Wasserstoff. Dieselbe kann entweder darauf beruhen, dass sich ein Theil des Gases der Verbrennung völlig entzogen hat, oder dass ein Theil desselben zu Stickoxydul reducirt wurde. Der Umstand, dass bei dem Sauerstoffzusatz zu dem verbrannten Gase sich keine Spur rother Dämpfe mehr zeigte, schliesst die erste Alternative aus. Das Gas muss daher zum Theil zu Wasser und Stickstoff, zum Theil zu Wasser und Stickoxydul mit dem Wasserstoff verbrannt sein. In welchem Verhältnisse dieses geschah, ergiebt sich aus folgender Betrachtung, welche zugleich zeigt, dass das zu dem Versuche verwendete Gas ursprünglich kein Stickoxydul enthielt. Nennt man das zur Analyse verwandte also denkbarer Weise aus Stickoxyd und Stickoxydul bestehende Gasvolumen V, die Contraction, welche dasselbe bei der Verbrennung mit überschüssigem Wasserstoff erleidet V_c, und den nach der Verbrennung hinterbleibenden möglicher Weise aus Stickstoff oder Stickoxydul oder beiden bestehenden Gasrückstand V_n, nennt man ferner x den vollständig zu Wasser und Stickstoff verbrennenden und y den nur zu Wasser und Stickoxydul verbrennenden Volumenantheil des Stickoxyds V, und z das ursprünglich in V enthaltene Stickoxydulvolumen, so hat man:

$$x + y + z = V;$$

x giebt die Contraction $^3/_2\ x$, y die Contraction y, und z die Contraction z. Die Summe dieser einzelnen Contractionen ist der durch den Versuch gefundenen Gesammtcontraction V_c gleich; mithin ist:

$$^3/_2\ x + y + z = V_c.$$

Es giebt ferner das Vol. x bei der Verbrennung $^1/_2\ x$ Stickstoff, y giebt das Vol. $^1/_2\ y$ an Stickoxydul und das in V ursprünglich enthaltene Stickoxydul z erzeugt z Stickstoff. Man hat daher als dritte Gleichung:

$$^1/_2\ x + {}^1/_2\ y + z = V_n,$$

und folgende Gleichungen für die gesuchten Grössen:

$$x = 2\ V_c - 2\ V$$
$$y = 4\ V - 2\ V_n - 2\ V_c$$
$$z = 2\ V_n - V.$$

Die Analyse giebt:

$$a = V = 30{\cdot}36$$
$$(f - g) - (b - a) - (e - c) = V_c = 34{\cdot}66$$
$$g - {}^2/_3\ (h - i) - (b - a) - (e - c) = V_n = 15{\cdot}25,$$

und demnach:

Vollständig zu HO u. N verbrennender Antheil $x = 8{\cdot}60$
Zu HO und NO verbrennender Antheil . . $y = 21{\cdot}62$
Ursprünglich im Gase vorhandenes NO . . $z = 0{\cdot}14$
$V = 30{\cdot}36$

Das sich aus der Analyse ergebende Volumen des ursprünglich in V enthaltenen Stickstoffoxyduls 0·14 ist so gering, dass es als innerhalb der Beobachtungsfehler liegend betrachtet werden muss. Die Analyse zeigt ferner, dass das Stickoxyd nur zum kleineren Theile vollständig zu Wasser und Stickstoff verbrannte, der grössere Theil aber nur zu Stickoxydul reducirt wurde und dass sich das Volumen, das völlig verbrannte, zu dem nur zu Stickoxydul reducirten fast ganz genau wie 2 zu 5 verhält.

4. Kohlensäure.

Wenn man bei gasometrischen Untersuchungen vollkommen reine Kohlensäure anzuwenden hat, darf man dieselbe niemals durch Zersetzung eines kohlensauren Salzes mit Salzsäure oder Salpetersäure bereiten, weil sonst Spuren dieser Säuren das Gas verunreinigen können. Man erhält ein chemisch reines Product und zwar in einem lange anhaltenden ruhig und gleichmässig entwickelten Strome, wenn man Kreide mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst und dann nur wenige Tropfen Wasser hinzufügt. Der kohlensaure Kalk decrepitirt unter der Flüssigkeit, ohne dass der abgeschiedene Gyps nachtheilig auf die gleichförmige Entwickelung des Gases einwirkte, was bei verdünnter Schwefelsäure nach wenigen Augenblicken der Fall ist.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschieht durch eine an einen Platindraht gegossene Aetzkalikugel, die so wasserhaltig ist, dass sie noch Eindrücke vom Nagel annimmt, und die man zuvor an der Oberfläche mit etwas Wasser befeuchtet.

Hat man unverhältnissmässig grosse Volumina Kohlensäure zu absorbiren, so bringt man die Kugel zweimal in das Gas, indem man sie vor dem zweiten Einbringen durch Abspülen mit Wasser von der darauf befindlichen Kruste des gebildeten kohlensauren Salzes befreit. Will man besonders genaue Resultate erhalten, so ist es immer besser, nach der Absorption noch eine möglichst wasserfreie Kalikugel anzuwenden, um sicher zu sein, dass sich das Gas nach Entfernung der Kohlensäure im Zustande absoluter Trockenheit befindet, was bei sehr wasserreichem

Kali besonders dann nicht vollständig der Fall ist, wenn die Eudiometerwände ursprünglich etwas mehr als nöthig befeuchtet waren. Doch ist selbst unter diesen Umständen der zu befürchtende Fehler nicht sehr erheblich.

Die nachstehende Analyse ist mit der Kohlensäure angestellt, welche aus dem grossen älteren Soolsprudel der Nauheimer Thermalquellen entweicht.

Analyse 13.

	Vol.	Temp. C.	Druck.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Luft im Absorptionsrohr .	20·1	10·1	0·5240	10·16
Nach Zulassung der Kohlensäure	230·0	10·2	0·7450	165·19
Nach der Absorption durch Kali	20·4	10·2	0·5164	10·16

Man sieht, dass die Kohlensäure der Nauheimer Quelle chemisch rein ist.

Hat man in Gasgemengen neben Kohlensäure noch Sauerstoff und Stickstoff zu ermitteln, so wird die erstere im Absorptionsrohre bestimmt und das rückständige Gasgemenge in ein Verbrennungseudiometer übergefüllt, um die Verpuffung mit Wasserstoff in einem Raume vornehmen zu können, dessen Wände nicht mit Aetzkali beschmutzt sind, da durch dessen Gegenwart die Spannkraft des Wasserdampfes im feucht gemessenen Gase verändert werden würde.

Gebieten es die Umstände, die Versuche in einem und demselben Eudiometer auszuführen, so kann man den Sauerstoff durch pyrogallussaures Kali nach Absorption der Kohlensäure bestimmen. Dann aber ist es unumgänglich nothwendig, das rückständige Stickstoffvolumen durch eine Kalikugel noch vor der Ablesung zu trocknen.

Ich wähle als Beispiel die Analyse eines schweren oder drückenden Wetters aus den Habichtswalder Braunkohlenwerken bei Cassel. Man bezeichnet bekanntlich mit diesem Namen die sauerstoffarmen, kohlensäurehaltigen, nicht explosiven Gasgemenge, welche sich besonders häufig in den durch Braunkohlenflötze getriebenen Stollen und Strecken ansammeln und, wo man sie nicht durch Wetterschächte oder andere Ventilationsvorrichtungen entfernt, den Grubenarbeitern höchst verderblich werden. Das Gas zu der Analyse ist vom Herrn Bergverwalter Ulrich im sogenannten Hülfsstollen an einer Stelle gesammelt, in der man sich nicht ohne Gefahr längere Zeit aufhalten konnte:

Analyse 14.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Anfängliches Volumen . .	171·2	0·6240	13·5	101·66
Nach Absorption der CO_2.	167·3	0·6196	13·5	98·78
Nach Absorption des O .	147·0	0·6058	13·9	84·75

Stickstoff . . .	83·37
Sauerstoff . . .	13·80
Kohlensäure . .	2·83
	100·00

Da hier der freie Sauerstoff sammt dem in der Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff zu dem gefundenen Stickstoffgehalt nicht in demselben Verhältniss steht, wie in der atmosphärischen Luft, so lässt sich daraus abnehmen, dass bei der Bildung solcher Gasgemenge nur ein Theil des atmosphärischen Sauerstoffs in Kohlensäure übergeht, während ein anderer in den Zersetzungsproducten der Braunkohle zurückbleibt. Feuchte Braunkohlen einige Wochen in einem sehr grossen Volumen atmosphärischer

Luft bei mittlerer Temperatur sich selbst überlassen, gaben das nachstehende, dem untersuchten ganz analoge Gasgemenge:

Analyse 15.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Anfängliches Volumen .	124·0	0·5043	16·5	58·97
Nach Absorption der CO_2	114·3	0·5052	16·5	54·58
Nach Absorption des O .	106·5	0·4838	17·5	48·56

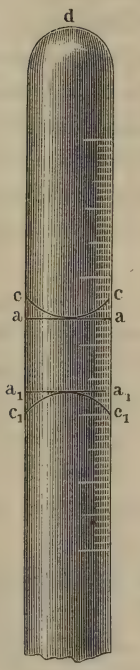
Stickstoff . . .	82·35
Sauerstoff . . .	10·21
Kohlensäure . .	7·44
	100·00

Diese bei den vorstehenden Analysen mit weichen Kugeln von Kalihydrat ausgeführten Absorptionen der Kohlensäure erfordern eine verhältnissmässig sehr lange Zeit; rascher, sicherer und mit gleicher Genauigkeit gelingt die Bestimmung mit Lösungen von Natronhydrat, welche man mittelst einer kleinen Glasspritze mit geöltem Kautschukpiston in das Eudiometer aufsteigen lässt. Man bereitet sich eine solche sieben Procent Natronhydrat enthaltende Lösung im Vorrath, indem man durch Kalk entwässerte Sodalösung titrirt und mit so viel Wasser versetzt, dass die gewünschte Concentration von sieben Procent erreicht ist. Das specifische Gewicht einer solchen Lösung beträgt 1·076. Um ein mit dieser Lauge von Kohlensäure befreites ursprünglich trockenes Gas messen zu können, muss man die Dampftension dieser Lauge kennen. Tafel II. im Anhang, welche nach Versuchen berechnet ist, die nach der von Wüllner*) befolgten Methode angestellt wurden, giebt diese Dampftensionen.

*) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 564.

Eine zweite Correction betrifft die Messung des Volumens des in dem Eudiometer befindlichen Gases. Man wartet, um dieselbe auszuführen, ohne das Eudiometer zu schütteln, den sehr bald eintretenden Zeitpunkt ab, wo die Absorption sich so weit verlangsamt hat, dass die Ablesung am oberen convexen Quecksilbermeniscus bei Theilstrich a_1 der nebenstehenden Fig. 39 einerseits und am oberen concaven Flüssigkeitsmeniscus bei Theilstrich a andererseits ausgeführt werden kann; die Differenz $a_1 - a$ giebt das Flüssigkeitsvolumen, welches dem Raum $a_1 a_1 a a$ entspricht; diesem Volumen ist der aus der Seite 38 gegebenen Tabelle entnommene Correctionswerth des Quecksilbermeniscus μ_q, welcher dem Volumen $a_1 a_1 c_1 c_1$ entspricht und ebenso der der Natronlösung angehörende Correctionswerth μ_n, welcher das Flüssigkeitsvolumen $c c a a$ repräsentirt, hinzuzuaddiren. Das gesammte Flüssigkeitsvolumen ist daher:

Fig. 39.



$$(a_1 - a) + \mu_q + \mu_n.$$

Der bei a_1 abgelesene Theilstrich, dem nach der Kalibrirungstabelle das Volumen v entspricht, plus dem doppelten Quecksilbermeniscus $2\,\mu_q$ giebt den Raum $c_1 c_1 d$, welcher von Flüssigkeit und Gas gemeinschaftlich erfüllt wird. Zieht man das Volumen der Flüssigkeit $(a_1 - a) + \mu_q + \mu_n$ von diesem Raume $v + 2\,\mu_q$ ab, so erhält man für das zu messende Gasvolumen den Werth:

$$v + 2\,\mu_q - \mu_q - \mu_n - (a_1 - a).$$

Nach der a. a. O. gegebenen Meniscustabelle schwanken aber die Werthe von $\mu_q - \mu_n$ für Eudiometer von 14 bis

20 Millimeter Durchmesser zwischen 0·07 bis 0·16 Millimeter. Da jede Meniscusmessung schon an und für sich um mehr als 0·1 Millimeter Unsicherheit in sich schliesst, so kann man die Grössen $\mu_q - \mu_n$ füglich ganz vernachlässigen. Das gesuchte Gasvolumen wird dann einfach:

$$v - (a_1 - a).$$

Man hat daher zur Bestimmung des Gasvolumens von der nach der Kalibrirungstabelle corrigirten Ablesung an der unter der Natronlösung befindlichen Quecksilberkuppe nur die Länge der absorbirenden Flüssigkeitssäule $(a_1 - a)$ abzuziehen, ohne irgend eine weitere Meniscuscorrection vorzunehmen. Will man die Absorption durch Schütteln der Flüssigkeit befördern, so hat man die Länge derselben stets vorher zu bestimmen, weil nach dem Schütteln wohl das Volumen, nicht aber die Länge der Flüssigkeitssäule wegen der an den Eudiometerwänden jetzt haftenden Flüssigkeit unverändert bleibt.

Um den Druck, unter welchem sich das Gas befindet, zu bestimmen, ist von dem Barometerstande ausser der Quecksilbersäule im Eudiometer und der Dampftension auch noch die auf Quecksilberdruck reducirte Flüssigkeitssäule $(a_1 - a)$ abzuziehen. Zur Reduction dieser Flüssigkeitssäule auf Quecksilberdruck dient die Tabelle V. im Anhang; die Dampftension des reinen Wassers und der Natronlösung sind in den Tafeln I. und II. gegeben.

Die Trennung der Kohlensäure durch eine Lösung von Natronhydrat ist nur dann anwendbar, wenn die Absorptionscoefficienten sämmtlicher nach der Absorption hinterbleibender Gase, wie bei Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, sehr klein sind. Von diesen drei Gasen absorbirt eine 10 Theilstriche lange Wassersäule bei 15° C. und 0·76 m Druck der Reihe nach 0·19, 0·15, 0·30 Theilstriche, also Grössen, welche nahe an der Grenze unver-

meidlicher Beobachtungsfehler liegen. Da ohnedies eine siebenprocentige Natronlösung noch kleinere Absorptionscoefficienten hat als Wasser, auch durch die bei Berührung mit atmosphärischer Luft unvermeidlich schon aufgenommenen Gase den grössten Theil ihrer Absorptionsfähigkeit verloren hat und sich ausserdem noch bei ihrer Anwendung unter geringem Gasdruck befindet, so können die durch Gasabsorption bedingten Fehler ebenfalls als verschwindend klein ganz vernachlässigt werden, vorausgesetzt, dass die absorbirende Flüssigkeitssäule nicht mehr als 5 bis 15 Theilstriche im Eudiometer einnimmt. Zur Erläuterung der Methode mag hier zunächst die Analyse eines Gemisches von Luft und Kohlensäure dienen, welches vor dem Einbringen der Natronlösung getrocknet war:

Angewandtes Gas.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Atmosphärische Luft .	377·7	0·4148	14·3	148·9
Nach Zusatz von CO_2 .	494·9	0·5300	13·8	249·7

Die Analyse dieses Gases gab:

Analyse 16.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
1) Anfängl. trockenes Vol.	483·5	0·5430	13·8	249·92
2) Nach Absorption d. CO_2	367·3	0·4291	13·9	149·87
3) Nach Zulassung von H .	468·5	0·5261	13·5	234·87
4) Nach der Explosion . .	352·8	0·4133	14·6	138·41

Der Druck 0·4291 und das Volumen 367·3, welche sich in der Zahlenreihe 2) dieser Analyse aufgeführt finden, sind aus den nachstehenden Ablesungen abgeleitet:

Aeusseres Quecksilberniveau der Wanne . $a_3 = 668{\cdot}7$
Quecksilbermeniscus im Eudiometer . . $a_1 = 365{\cdot}0$
Oberer Meniscus der Natronlösung . . . $a = 348{\cdot}8$
Temperatur. . . . . $t = 14{\cdot}1^0$ C.
Barometerstand . . . . . $B = 744{\cdot}8$

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

Länge der Quecksilbersäule im Eudiometer 303·7 mm $= p_q$
$= (a_3 - a_1)$,
Länge der absorbirenden Flüssigkeitssäule 16·2 mm
$= (a_1 - a)$,
Länge $(a_1 - a)$ auf Quecksilberdruck reducirt 1·2 mm $= p_n$,
Tension der Natronlösung für 14·1° C. . 10·9 mm $= p_t$,

und daraus der Druck selbst:

$$B - p_q - p_n - p_t = 429{\cdot}1 \text{ mm}.$$

Das Volumen erhält man aus folgenden Rechnungselementen:

$(a_1 - a)$ in nach Kalibrirungstabelle corrigirten Theilstrichen ausgedrückt . . . . 16·5 $= v$
a_1 in nach Kalibrirungstabelle corrigirten Theilstrichen ausgedrückt . . . . . 383·8 $= v_1$

und demnach das Volumen:

$$v_1 - v = 367{\cdot}3.$$

Auf dieselbe Weise sind die Zahlen für die in der Reihe 3) und 4) aufgeführten Drucke und Volumina aus folgenden Beobachtungsgrössen abgeleitet:

$$\left.\begin{aligned} a_3 &= 667{\cdot}2 \\ a_1 &= 460{\cdot}4 \\ B &= 745{\cdot}9 \\ t &= 15{\cdot}3^0\,\text{C.} \\ p_q &= 206{\cdot}8 \\ p_n &= 1{\cdot}2 \\ p_t &= 11{\cdot}8 \end{aligned}\right\} B - p_q - p_n - p_t = 0{\cdot}5261.$$

$$\left.\begin{aligned} v &= 16{\cdot}5 \\ v_1 &= 485{\cdot}0 \end{aligned}\right\} v_1 - v = 486{\cdot}5.$$

$$\left.\begin{aligned} a_3 &= 669{\cdot}0 \\ a_1 &= 350{\cdot}0 \\ B &= 774{\cdot}7 \\ t &= 14{\cdot}6^0\,\text{C.} \\ p_q &= 319{\cdot}0 \\ p_n &= 1{\cdot}2 \\ p_t &= 11{\cdot}2 \end{aligned}\right\} B - p_q - p_n - p_t = 0{\cdot}4133.$$

$$\left.\begin{aligned} v &= 16{\cdot}5 \\ v_1 &= 369{\cdot}3 \end{aligned}\right\} v_1 - v = 352{\cdot}8.$$

Als Endresultat der Rechnung erhält man:

	Angewandtes Gas.	Durch die Analyse gefunden.
Kohlensäure	40·37	40·03
Stickstoff	47·14	47·10
Sauerstoff	12·49	12·87
	100·00	100·00

Sind die Eudiometerwände nicht wie bei den vorstehenden Analysen trocken, sondern mit Wasser befeuchtet, oder, wie es nach jeder Verbrennung von Knallgas der Fall ist, mit Wasserdampf beschlagen, so herrscht im Innern des Instrumentes nicht die Dampftension der Natronlösung, sondern die des reinen Wassers, wie folgender mit atmosphäri-

scher Luft in einem befeuchteten Eudiometer ausgeführter Versuch zeigt, bei welchem eine 3·1 mm hohe Schicht vierzig Procent Kalihydrat enthaltender Lösung in das Eudiometer gebracht wurde. Das beobachtete Luftvolumen betrug:

Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
470·5	0·5064	15·3	225·6

Nachdem die Kalihydratlösung in das Eudiometer eingelassen war, wurden nach Verlauf der nachstehend bemerkten Stunden folgende Ablesungen erhalten:

	1. Ablesung nach 1 Stunde.	2. Ablesung nach 4 Stunden.	3. Ablesung nach 70 Stunden.
a_3	699·1	699·1	699·2
a_1	468·1	468·0	463·0
a	465·0	—	—
B	751·1	751·0	751·8
t	$14·4^0$	$14·7^0$	$11·4^0$

Bei den ersten beiden Beobachtungen zeigten sich die Wände des Eudiometers ihrer ganzen Länge nach befeuchtet; bei der 70 Stunden später vollführten Beobachtung waren die Eudiometerwände vollkommen trocken geworden. Bringt man bei der ersten und zweiten Ablesung die Dampftension des reinen Wassers, bei der dritten, wo alles Wasser verschwunden war, die der vierzigprocentigen Kalilösung, welche bei $11·4^0$ C. 6·7 mm beträgt, in Rechnung, so erhält man:

	1. Ablesung.	2. Ablesung.	3. Ablesung.
p_q	231·0	231·1	236·2
p_n	0·2	0·2	0·2
p_t	12·2	12·5	6·7
v	3·1	3·1	3·1
v_1	471·0	470·9	465·6

Und daraus:

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
1. Ablesung . . .	467·9	0·5077	14·4	225·7
2. Ablesung . . .	467·8	0·5072	14·7	225·2
3. Ablesung . . .	462·5	0·5087	11·4	225·9

Es lässt sich aus dieser Uebereinstimmung der Zahlen in der letzten Verticalcolumne mit dem ursprünglich angewandten Gasvolumen 225·6 schliessen:

1) dass in Gasen, wenn dieselben in mit Wasser befeuchteten Eudiometern über einer selbst sehr concentrirten Alkalilösung sich befinden, anfangs nicht die Dampftension der Alkalilösung, sondern die des reinen Wassers herrscht;

2) dass, wenn die Eudiometerwände durch die concentrirte Alkalilösung ausgetrocknet sind, die Dampftension der Alkalilösung sich herstellt;

3) dass demnach eine Phase der Austrocknung eintreten kann, wo weder die Tension des Wassers, noch die der Alkalilösung vorhanden ist.

Da eine siebenprocentige Natronhydratlösung selbst nach zehn- und mehrtägiger Einwirkung noch keine merkliche Austrocknung zu bewirken vermag, so wendet man am besten, wo es die Umstände gestatten, eine solche in mit Wasser befeuchteten Eudiometern zur Absorption der Kohlensäure an, indem man bei den Reductionen statt der Dampftension der Natronlösung die des reinen Wassers in Rechnung bringt. Man kann auf diese Weise, wie folgende Analyse eines Gemenges von Kohlensäure und Luft zeigt, Resultate von grosser Schärfe in viel kürzerer Zeit und viel sicherer erreichen, als diess bei Anwendung von Kalikugeln möglich ist.

Angewandtes Gas.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Atmosphärische Luft .	399·5	0·4293	14·3	162·98
Nach Zusatz von CO_2 .	496·1	0·5242	16·5	245·25

Die Analyse dieses Gases mit siebenprocentiger Natronlauge im befeuchteten Eudiometer gab:

Analyse 17.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
1. Anfängliches Volumen .	496·1	0·5242	16·5	245·25
2. Nach Absorpt. der CO_2	394·0	0·4382	16·3	162·93
3. Nach Zulassung von H.	523·5	0·5658	16·9	278·94
4. Nach der Explosion . .	410·1	0·4526	17·0	174·74

Die Werthe in 2., 3., 4. sind aus folgenden Beobachtungen abgeleitet:

	Werthe für 2.	Werthe für 3.	Werthe für 4.
a_3	698·0	696·4	698·7
a_1	399·2	525·7	415·0
a	382·5	—	—
t	$16·3^0$	$16·9^0$	$17·0^0$
B	752·0	752·0	751·9
v	16·8	16·8	16·8
v_1	410·8	540·3	426·9

Die Rechnung giebt:

	Angewandt.	Durch Analyse gefunden.
Kohlensäure . .	33·54	33·57
Stickstoff . . .	52·53	52·51
Sauerstoff . . .	13·93	13·92
	100·00	100·00

5. Schwefelwasserstoff.

Die bisher zur Trennung des Schwefelwasserstoffs benutzten Mittel sind bei genauen gasometrischen Untersuchungen unanwendbar. Eine Coakskugel, die mit Kupfervitriol, milchsaurem Silberoxyd, Brechweinstein oder einer anderen durch Schwefelwasserstoff zersetzbaren Metallsolution getränkt ist, überzieht sich schnell mit einer Schicht Schwefelmetall, welche die weitere Einwirkung des Gases fast ganz verhindert. Die Resultate sind nicht günstiger, wenn man statt der erwähnten Lösungen die festen befeuchteten Salze anwendet. Chromsaures Quecksilberoxyd, Kupfervitriol in der Form mässig grosser Kugeln angewandt, absorbiren nur etwa 9 Theilstriche in 12 Stunden. Trockenes Mangansuperoxyd oder braunes Bleisuperoxyd zersetzen zwar den Schwefelwasserstoff schnell und vollständig, allein diese Stoffe zeigen, ihrer Porosität wegen, eine solche Absorptionsfähigkeit für Gase, dass stets eine viel bedeutendere Volumenverminderung eintritt, als dem Schwefelwasserstoff entspricht. Dieser Fehler lässt sich indessen auf folgende Art vermeiden. Man schlämmt den reinsten Braunstein zu einem möglichst feinen und gleichförmigen Pulver, das man mit destillirtem Wasser zu einem dünnen Brei befeuchtet und in eine mit Oel abgeriebene Kugelform bringt, in der sich ein am Ende mehrfach umgebogener Platindraht befindet. Durch Trocknen auf einer nicht zu heissen Stelle der Sandcapelle erhält man auf diese Art ohne alles weitere Bindemittel eine feste Braunsteinkugel, welche sich leicht aus der Form herausnehmen lässt. Die Kugel wird wiederholt mit einer concentrirten Phosphorsäurelösung von syrupsdicker Consistenz befeuchtet, jedoch nur bis

zu dem Grade, dass sie noch hinlängliche Festigkeit behält, um durch das Quecksilber in das Eudiometer eingeführt werden zu können. Bemerkt man, dass die Feuchtigkeit an den Eudiometerwänden bei der Absorption des Schwefelwasserstoffs verschwunden ist, so muss das Gas noch nachträglich durch eine Phosphorsäurekugel vollkommen ausgetrocknet werden. Solche Phosphorsäurekugeln lassen sich sehr leicht herstellen, wenn man einen oben mehrfach umgebogenen Platindraht in erkaltende, glühend flüssige Phosphorsäure taucht und den erkalteten, daran hängenden Phosphorsäuretropfen so lange mit der zähen, geschmolzenen Masse überfängt, bis er eine vollkommene Kugelgestalt und die Grösse einer starken Erbse angenommen hat. Unter Beobachtung aller dieser Vorsichtsmassregeln lässt sich Schwefelwasserstoff mit grosser Genauigkeit von Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgasen u. s. w. trennen, wie die nachstehenden Analysen eines Gemenges von Wasserstoff, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zeigen:

Analyse 18.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Angewandte CO_2 . . .	71·2	0·6551	8·6	45·22
Nach Zusatz von H . .	98·6	0·6817	8·8	65·12
Nach Zusatz von HS . .	139·0	0·7206	8·8	97·04
Nach Absorption des HS	98·8	0·6813	9·3	65·10

Dies giebt:

	Angewandt.	Gefunden.
Kohlensäure . . .	46·60	46·59
Wasserstoff . . .	20·51	20·50
Schwefelwasserstoff .	32·89	32·91
	100·00	100·00

Analyse 19.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Angewandte CO_2 . . .	102·5	0·6990	10·3	69·04
Nach Zusatz von HS . .	121·8	0·7176	10·3	84·03
Nach Absorption durch MnO_2	103·2	0·7005	10·3	69·66
Nach ders. Behandlung .	103·3	0·6974	10·7	69·32

	Angewandt.	Gefunden.
Kohlensäure . . .	82·16	82·49
Schwefelwasserstoff .	17·84	17·51
	100·00	100·00

Der zu den Versuchen benutzte Schwefelwasserstoff war aus Schwefeleisen bereitet. Derselbe kann daher, wie man sieht, auf diese Weise chemisch rein erhalten werden, und erleidet, mit Quecksilber in Berührung, selbst im feuchten Zustande keine so rasche Zersetzung, dass das Resultat der Analyse dadurch merklich getrübt würde.

Man kann sich noch einer anderen Methode bedienen, welche zwar nicht so scharfe Resultate giebt, aber für den Fall besonders anwendbar ist, wo nur unbedeutende Spuren von Schwefelwasserstoff bestimmt werden sollen. Man absorbirt in diesem Falle Kohlensäure und Schwefelwasserstoff gemeinschaftlich durch eine Kugel von reinem Aetzkali. Dieselbe muss sehr viel Wasser enthalten und trocken, wie sie aus der Kugelform kommt, in das Gas gebracht werden, damit von der Kalimasse durch Befeuchten des Quecksilbers nichts verloren geht. Man befreit darauf mit Essigsäure angesäuertes destillirtes Wasser durch Kochen in zwei Digerirflaschen von aller Luft, füllt die eine Flasche mit der noch kochenden Flüssigkeit der anderen bis an den Rand voll und ver-

schliesst sie durch einen mit Kautschuk überzogenen Kork luftdicht, so dass sich zwischen der Flüssigkeit und dem Verschluss keine Luftblase zeigt. Der Kork wird in dem Masse, als die Flüssigkeit sich durch Abkühlung zusammenzieht, tiefer eingedrückt, um einen luftleeren Raum und jedes Eindringen von atmosphärischer Luft zu vermeiden. In dieser Flüssigkeit, der man nach dem Erkalten einige Tropfen völlig klare Stärkelösung hinzufügt, lässt man die vom Platindraht abgeschnittene Kalikugel sich auflösen, indem man sie unmittelbar aus dem Eudiometer in die Digerirflasche bringt. Man erhält dadurch den ganzen Schwefelwasserstoffgehalt des Gases in dem mit Essigsäure angesäuerten luftfreien stärkehaltigen Wasser gelöst. Fügt man dieser Flüssigkeit vermittelst einer genau kalibrirten Pipette eine Jodlösung von bekanntem Jodgehalt und solcher Verdünnung, dass in einem Theilstrich der Pipette 0·01 Milligramm Jod enthalten ist, unter stetem Umrühren tropfenweise hinzu, so lässt sich an der plötzlich eintretenden blauen Färbung der Stärke die Grenze, wo der Schwefelwasserstoff gerade zersetzt ist, sehr scharf bestimmen. Das Volumen des Schwefelwasserstoffs ergiebt sich aus der Menge des verbrauchten Jods, indem jedes Milligramm dieser Substanz 0·08818 cbcm Schwefelwasserstoff von 0° und 0·76 m entspricht.

Um alle Fehler, welche in der Unreinheit des Kalis ihren Grund haben können, zu vermeiden, wiederholt man den Versuch ganz in derselben Weise mit einer nicht mit Schwefelwasserstoff behandelten Kalikugel und zieht die bis zur Bläuung zugesetzte Jodmenge von der bei dem ersten Versuche gefundenen Jodmenge ab. Um bei dieser Bestimmung einigermassen genaue Resultate zu erhalten, ist es erforderlich, stets gleiche und nicht zu grosse Mengen Essigsäure und Stärkelösung anzuwenden

und die Schwefelwasserstoff enthaltende Flüssigkeit so zu verdünnen, dass in 10000 Theilen derselben weniger als 5 Theile Schwefelwasserstoff vorhanden sind. Diese Vorsichtsmassregeln wurden bei dem folgenden Versuche beobachtet:

Analyse 20.

	Vol.	Temp. C.	Druck.	Cbcm bei 0^0 und 0·76 m Druck.
Wasserstoff	40·2	— 5·8	0·6497	9·409
Nach Zusatz von HS . .	64·3	— 5·6	0·6730	15·573
Nach Absorp. d. KO, HO	40·4	— 5·4	0·6516	9·468

Jodverbrauch zur Zersetzung des HS 0·0688 g
— Jodverbrauch bei dem Scheinversuch . . . . . 0·0009 g

Schwefelwasserstoff . . 0·0882 $\times$ 0·0679 g = 5·99 cbcm
Durch Absorption gefunden . . . . . 6·10 „

Ist der Schwefelwasserstoff nur mit Stickstoff, Wasserstoff oder einem anderen durch Kali nicht absorbirbaren Gase gemischt, so kann derselbe einfach wie Kohlensäure durch eine Kalikugel bestimmt werden.

6. Schwefelige Säure.

Schwefelige Säure, welche neben Kohlensäure als ein sehr verbreiteter Gemengtheil der vulcanischen Gase auftritt, lässt sich genau auf dieselbe Art wie Schwefelwasserstoff bestimmen. Die nachstehende Analyse eines Gemisches von Kohlensäure und schwefeliger Säure zeigt den Grad der Genauigkeit, welche sich auf diesem Wege erreichen lässt.

Analyse 21.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Angewandte Kohlensäure.	116·5	0·6720	19·8	73·00
Nach Zulassung von schwefeliger Säure . . .	152·2	0·7071	19·8	100·35
Nach Absorp. durch MnO_2	115·6	0·6901	19·6	72·94

	Angewandt.	Gefunden.
Kohlensäure . . .	72·75	72·69
Schwefelige Säure .	27·25	27·31
	100·00	100·00

Als zweites Beispiel mag hier noch die Analyse eines dem Luftzutritte zugänglichen Gasgemenges Platz finden, welches ich im Jahre 1846 in einer der Spalten des grössten Heklakraters einige Monate nach der damaligen grossen Eruption dieses Vulcans aufgefangen habe:

Analyse 22.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Anfängliches Volumen. .	114·9	0·6944	20·4	74·24
Nach Absorp. mit MnO_2 .	112·9	0·6958	20·4	73·10
Nach Absorp. mit KaO, HO	108·1	0·7092	20·6	71·29
Umgefülltes Gas. . . .	136·7	0·3460	20·6	43·98
Nach d. Expl. mit Knallgas	137·2	0·3452	20·7	44·02
Nach Zulassung von Wasserstoff	190·4	0·3980	20·5	70·49
Nach der Explosion . .	152·7	0·3585	20·3	50·96
Nach Absorpt. m. KaO, HO	148·9	0·3665	18·9	51·04

Stickstoff	81·81
Sauerstoff	14·21
Kohlensäure . . .	2·44
Schwefelige Säure .	1·54
	100·00

7. Chlorwasserstoffsäure.

Auch dieses Gas kann, wie die beiden vorhergehenden, durch eine Kalikugel absorbirt werden, wenn keine anderen sauren, im Wasser löslichen Gase zugegen sind.

Hat man dasselbe von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff oder schwefeliger Säure zu trennen, so lässt sich die Analyse zwar vollständig genau ausführen, aber immer mit einiger Schwierigkeit, wenn das Volumen der Salzsäure gegen das der anderen Gase überwiegend gross ist.

Die Salzsäure wird, nachdem das Gemenge durch eine Phosphorsäurekugel ausgetrocknet ist, zuerst bestimmt. Dies kann durch eine Kugel von geschmolzenem Wismuthoxyd oder durch Zinkoxyd geschehen, welches feucht um das Ende des Platindrahtes zu einer Kugel geformt und dann in einer nichtleuchtenden Gasflamme geglüht wird. Allein man erhält durch das erstere eine etwas zu kleine und durch das letztere eine etwas zu grosse Absorption. Genauer werden die Resultate durch Anwendung eines neutralen krystallwasserreichen Salzes. Schwefelsaure Magnesia, auch Borax, vor Allem aber schwefelsaures Natron eignen sich ganz besonders zu diesem Zwecke. Man biegt das Ende eines Platindrahtes zu einem Knäul zusammen und bildet darum eine kleine Kugel des Salzes, indem man das kleine Drahtknäul wiederholt in das im Krystallwasser geschmolzene Salz eintaucht. Ist nur wenig Salzsäure vorhanden, so giebt diese Methode ein sehr scharfes Resultat; ist dagegen eine grössere Menge zu absorbiren, so tritt leicht der Fall ein, dass das Krystallwasser des schwefelsauren Natrons mehr als einige Gewichtsprocente Salzsäure aufnimmt, und zu einer Flüssigkeit zerfliesst, welche die Ablesung erschwert und

aus der eine kleine Menge gasförmiger Salzsäure mit den Wasserdämpfen abdunstet. Ist dies der Fall, so muss man von neuem vermittelst einer Phosphorsäurekugel austrocknen, die Absorption mit Glaubersalz wiederholen und abermals mit Phosphorsäure trocknen. Besser aber ist es immer, sogleich eine der zu absorbirenden Salzsäure entsprechende Menge Glaubersalz in Form einer Kugel in das Eudiometer einzuführen.

Nach Entfernung der Salzsäure absorbirt man auf die oben angegebene Weise die schwefelige Säure oder den Schwefelwasserstoff durch Braunstein und Phosphorsäure und bestimmt dann endlich noch die Kohlensäure durch Aetzkali. Ein nach dieser Methode ausgeführter Versuch gab:

Analyse 23.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Mit HO, PhO_5 getrocknete CO_2 und HS . . .	104·8	0·7187	13·7	71·72
Nach Zusatz von HCl . .	167·4	0·7712	13·7	122·94
Nach der Absorption mit $NaO, SO_3, 10\,HO$ . .	105·6	0·7199	13·7	72·56
Nach dem Trocknen mit HO, PhO_5	104·0	0·7207	13·2	71·52

Dies entspricht

	Angewandt.	Gefunden.
Kohlensäure und Schwefelwasserstoff .	58·34	58·18
Salzsäure	41·66	41·82
	100·00	100·00

8. Wasserstoff.

Wasserstoffgas lässt sich sehr scharf durch Verbrennen mit Sauerstoffgas bestimmen. Die Darstellung des

letzteren geschieht in kleinen, sechs bis zehn Cubikcentimeter fassenden, aus einer Glasröhre vor der Lampe geblasenen Retorten, Fig. 40. Dieselben werden zur Hälfte mit getrocknetem pulverisirten chlorsauren Kali gefüllt und darauf die Mündung des Ableitungsrohres bei *a* vor der Lampe etwas aufwärts gebogen. Man treibt zuerst die atmosphärische Luft durch eine rasche Sauerstoffentwickelung aus und leitet das Gas unmittelbar in das Eudiometer, indem man Sorge trägt, dass das Sauerstoffvolumen den drei- bis vierfachen Betrag des zu bestimmenden Wasserstoffs nicht übersteigt.

Fig. 40.

Der Wasserstoffgehalt beträgt $^2/_3$ des bei der Verbrennung verschwundenen Gasvolumens. Enthält das Gemenge zugleich absorbirbare Bestandtheile, so werden diese zuerst in einer Absorptionsröhre bestimmt und das zurückbleibende Gas sodann in das Verbrennungseudiometer übergefüllt. Durch die Anwesenheit von Stickstoff können erhebliche Fehler entstehen, wenn man bei der Verbrennung die Temperatur, bei welcher Salpetersäurebildung eintritt, nicht vermindert. Man darf daher nie versäumen, nach dem Versuche das Verhältniss des Stickstoffs zu dem verbrannten Knallgase zu berechnen. War dasselbe kleiner als 6 : 1, so muss die Analyse mit einem Zusatz von so viel Luft wiederholt werden, dass dieses oder ein grösseres Verhältniss erreicht wird. Ist dagegen die Wasserstoffmenge gegen das unverbrennliche Gas sehr gering, so fügt man so lange elektrolytisches Knallgas hinzu, bis die Grenze der vollständigen Verbrennlichkeit erreicht ist. Dies Knallgas verschwindet bei der Verbrennung vollständig wieder und braucht daher nicht

genau gemessen zu werden. Das zu den beiden folgenden Versuchen benutzte Wasserstoffgas war auf elektrolytischem Wege dargestellt.

Analyse 24.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Anfängliches Luftvolumen.	269·4	0·5536	5·2	146·36
Nach Zul. von Wasserstoff.	297·4	0·5806	5·4	169·45
Nach der Explosion . . .	255·1	0·5386	5·5	134·69

	Angewandt.	Gefunden.
Luft	84·23	84·16
Wasserstoff . .	15·77	15·84
	100·00	100·00

Eine eben so grosse Uebereinstimmung lässt sich in Gemengen erreichen, die nur Spuren von Wasserstoff enthalten.

Analyse 25.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei $5·9^0$ und 1 m Druck.
Anfängliches Luftvolumen	269·7	0·5585	5·9	150·49
Nach Zul. von Wasserstoff	271·6	0·5610	5·9	152·29
Nach Zul. von Knallgas .	358·4	0·6448	5·9	226·21
Nach der Verbrennung .	268·1	0·5574	5·9	149·37

	Angewandt.	Gefunden.
Luft	98·82	98·72
Wasserstoff . .	1·18	1·28
	100·00	100·00

Als Beispiel eines natürlich vorkommenden wasserstoffhaltigen Gemenges von complicirterer Zusammensetzung führe ich die Analyse noch eines Gases an, das ich im Sommer 1846 auf den grossen Fumarolenfeldern des Krafla- und Leyrhnúkr-Vulcans am Námarfjall in Island aufgesammelt habe:

Analyse 26.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Angewandtes Gas	94·0	0·6945	13·3	62·35
Nach Absorption des HS .	73·7	0·6728	13·6	47·23
Nach Absorption der CO_2 .	46·1	0·6502	13·6	28·55
Uebergefülltes Gas . . .	96·8	0·3093	13·1	28·57
Nach Zusatz von Luft . .	243·0	0·4534	13·6	105·06
Nach der Explosion . . .	172·0	0·3839	13·7	62·88
Nach Behandl. m. KaO, HO	168·6	0·3902	13·1	62·78

Wasserstoff	45·07
Schwefelwasserstoff	24·25
Kohlensäure	29·96
Stickstoff	0·72
Kohlenoxyd	0·00
Kohlenwasserstoff	0·00
	100·00

9. Kohlenoxydgas.

$\frac{1}{2}$ Vol. C + $\frac{1}{2}$ Vol. O = 1 Vol.

Kohlenoxydgas lässt sich von Grubengas, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure u. s. w. durch eine concentrirte Lösung von Kupferchlorür trennen, die vermittelst einer Papiermachékugel in die Messröhre gebracht wird. Man bestimmt zuerst die Kohlensäure vermittelst einer Kalikugel und dann das Kohlenoxyd durch Kupferchlorür, worauf man die vom sauren Kupferchlorür herrührenden Chlorwasserstoffdämpfe vermittelst einer Kalikugel hinwegnimmt. Ist Sauerstoff vorhanden, so wird dieser vor dem Einführen der Kupferchlorürkugel zuvor durch pyrogallussaures Kali absorbirt. Das zu dem nachstehenden

Versuche benutzte Kohlenoxydgas wurde durch mässiges Erhitzen von Ameisensäure mit Schwefelsäure bereitet und zur Beseitigung aller fremden Beimengungen durch eine concentrirte Aetzkalilösung geleitet.

Analyse 27.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Anfängl. Gemenge von N, H und C_2H_4 . .	80·3	0·6785	1·8	54·32
Nach Zulassung von CO	107·4	0·7162	0·5	76·78
Nach Absorpt. mit Cu_2Cl	80·0	0·6813	1·8	54·35

	Angewandt.	Gefunden.
Gasgemenge . . .	70·75	70·79
Kohlenoxydgas . .	29·25	29·21
	100·00	100·00

Kohlenoxydgas kann noch genauer dadurch ermittelt werden, dass man es mit Sauerstoffgas verbrennt und die gebildete Kohlensäure mit Kali absorbirt. Ist das Gemenge nicht vollständig verbrennlich, so setzt man elektrolytisches Knallgas hinzu, bis die richtige Grenze der Verbrennlichkeit erreicht ist. Die kohlenoxydhaltigen Gase, welche aus dem Brennmaterial der Schachtöfen entweichen, lassen sich am besten auf diese letztere Art analysiren. Ich wähle als Beispiel ein solches Gasgemenge, welches aus dem mit Holzkohlen betriebenen Schönsteiner Eisenhohofen in Kurhessen im Jahre 1845 6 Fuss über der Form durch ein Bohrloch in der Rauhmauer aufgefangen war und welches nur aus Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd besteht.

Der Gang der Analyse ist im Einzelnen folgender: Man ermittelt zunächst, ob das Gasgemisch keine Kohlen-

säure enthält, durch deren Gegenwart die Verbrennungsanalyse unsicher werden würde.

Analyse 28.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Angewandtes Gasvolumen	98·9	0·6313	9·5	60·34
Nach Absorption der CO_2	97·7	0·6391	9·7	60·30

Nachdem die Abwesenheit der Kohlensäure diesem Versuche zufolge feststeht, handelt es sich nur noch darum, die entzündlichen Gase mit Sauerstoff zu verbrennen. Wenn man, wie in dem vorliegenden Falle, zu befürchten hat, dass die Verbrennung wegen einer zu grossen Stickstoffbeimengung nur unvollkommen erfolgen könnte, so muss man eine gemessene Menge Wasserstoff oder noch besser elektrolytisches Knallgas, das, wie früher gezeigt ist, bei der Verbrennung vollständig wieder verschwindet, dem Gase beimischen. Das auf diese Weise analysirte Gas gab:

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 u. 1 m Druck.
Angewandtes Gasvol. .	149·7	0·4629	10·0	66·85 = a
Nach Zusatz v. Wasserstoff	172·8	0·4842	9·9	80·75 = b
Nach Zusatz v. Sauerstoff	263·8	0·5761	9·8	146·71 = c
Nach der Explosion .	219·3	0·5317	9·7	112·61 = d
Nach Absorpt. d. CO_2	182·8	0·5022	9·7	88·65 = e
Nach Zulassung von Wasserstoff . .	372·9	0·6854	8·8	247·62 = f
Nach der Explosion .	212·9	0·5225	8·8	107·77 = g

Nur die Volumina der ersten vier Beobachtungen werden feucht, die übrigen nach dem Trocknen mit einer Kalikugel gemessen. Die Messung der letzteren im Zustande völliger Trockenheit ist nothwendig, weil es sonst leicht geschehen kann, dass nach der Absorption der Kohlensäure an den Eudiometerwandungen unter dem Quecksilber noch Feuchtigkeit hängen bleibt, die nach dem Einlassen des Wasserstoffs wieder verdunstet, ohne dass wegen der mit Kalihydrat beschmutzten Eudiometerwände das der vorhandenen Temperatur entsprechende Tensionsmaximum sich herstellen kann. Will man des langwierigen Austrocknens, das selbst bei Anwendung sehr harter Kalikugeln 10 bis 12 Stunden in Anspruch nimmt, überhoben sein, so füllt man von dem nach der Verbrennung und Absorption der Kohlensäure gemessenen Gasvolumen eine Portion in ein anderes Verbrennungseudiometer über und analysirt dieselbe in feuchtem Zustande nach der bei dem Sauerstoff und Stickstoff angegebenen Methode. Aus der gefundenen Zusammensetzung ergiebt sich dann durch eine einfache Proportion der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt des ganzen Volumens, von dem die Portion genommen war.

Um den Gehalt des Gases an Stickstoff v_n, Kohlenoxyd v_k, und Wasserstoff v_w zu berechnen, hat man zunächst aus den Daten der Analyse das Volumen der brennbaren Gase V, das bei der Verbrennung derselben gebildete Kohlensäurevolumen V_k, die bei der Explosion stattgehabte Contraction V_c und den in dem Anfangsvolumen V enthaltenen Stickstoff v_n wie folgt zu berechnen:

$$e - {}^1/_3 (f - g) = v_n = 42{\cdot}03$$
$$(d - e) = V_k = 23{\cdot}96$$
$$(c - d) - {}^3/_2 (b - a) = V_c = 13{\cdot}25$$
$$(a - v_n) = V = 24{\cdot}82$$

Bestimmt man v_k und v_w aus den numerischen Werthen von V_k und V_c mittelst der S. 71 entwickelten Gleichungen (18) und (19), so ergiebt sich als Zusammensetzung des Gases:

Kohlenoxyd . . .	23·96
Wasserstoff . . .	0·85
Stickstoff	42·03
	66·84

Nahe übereinstimmend erhält man die Zusammensetzung aus den Werthen V und V_c mittelst der Gleichungen (16) und (17), S. 71, nämlich:

Kohlenoxyd . . .	23·98
Wasserstoff . . .	0·84
Stickstoff	42·03
	66·85

Im Mittel aus diesen beiden Berechnungen ist die procentische Zusammensetzung:

Kohlenoxyd . . .	35·86
Wasserstoff . . .	1·26
Stickstoff	62·88
	100·00

Ausser den beiden dieser Berechnung zu Grunde liegenden Gleichungen lässt sich aus den gefundenen Grössen V, V_k, V_c noch eine dritte Gleichung bilden, welche die Bestimmung eines dritten dem Wasserstoff und Kohlenoxyd noch beigemengten Gases gestattet. Wollte man z. B. ermitteln, ob das untersuchte aus den unteren Teufen des Hohofens geschöpfte Gas noch Spuren des in den oberen Teufen nie fehlenden Methylwasserstoffs enthielt, so berechnet man die Volumina der drei brennbaren

Gase mittelst der S. 70 gegebenen Gleichungen (13), (14), (15), und erhält dann:

Kohlenoxyd . . .	23·97
Wasserstoff . . .	0·86
Stickstoff	42·03
Methylwasserstoff .	—0·01
	66·85

Der für das letztaufgeführte Gas gefundene kleine negative Werth liegt innerhalb der Grenzen der zu erwartenden Beobachtungsfehler und zeigt, dass das Gemenge keine nachweisbaren Spuren von Methylwasserstoff enthält.

Da Kohle bei sehr hohen Temperaturen direct mit Wasserstoff zu Acetylen verbrennen kann, so erscheint es nicht unmöglich, dass eine solche Verbrennung in den hohen Hitzgraden, welche in den unteren Teufen des Hohofenschachtes herrschen, stattfinden kann. Um diese Frage zu beantworten, hat man zunächst die Gleichungen für ein Gemenge von v_a Vol. Acetylen, v_k Kohlenoxyd und v_w Wasserstoff, wie oben S. 68 gezeigt ist, aus dem nachstehenden mit Hülfe der Tafel VII. zusammengestellten Schema abzuleiten.

Namen der Gase . . .	Acetylen	Kohlenoxyd	Wasserstoff
Zusammensetzung . .	1 Vol. { 1 Vol. C, 1 Vol. H	1 Vol. { ½ Vol. C, ½ Vol. O	1 Vol. { 1 Vol. H
Contraction	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
Gebildete Kohlensäure	2	1	0

Aus diesem Schema ergiebt sich:

$$V_c = \tfrac{3}{2}\, v_a + \tfrac{1}{2}\, v_k + \tfrac{3}{2}\, v_w$$
$$V_k = 2\, v_a + v_k$$
$$V = v_a + v_k + v_w,$$

und daraus die Werthe von:

(20) $v_k = {}^3/_2\, V - V_c$

(21) $v_w = {}^1/_4\, V + {}^1/_2\, V_c - {}^1/_2\, V_k$

(22) $v_a = {}^1/_2\, V_c + {}^1/_2\, V_k - {}^3/_4\, V.$

Die Gleichung (22) giebt für das in dem Gemenge enthaltene Acetylenvolumen den kleinen negativen Werth — 0·01, der innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt, und der zeigt, dass an der Stelle des Ofenschachtes, wo die Gasprobe geschöpft wurde, keine nachweisbare Acetylenbildung stattfindet.

10. Methylwasserstoff.

$^1/_2$ Vol. C + 2 Vol. H = 1 Vol.

Hat man neben Grubengas noch Stickstoff zu bestimmen, so muss das Gemenge mit so viel atmosphärischer Luft verdünnt werden, dass die Temperatur bei der Verbrennung niedrig genug bleibt, um die Bildung von Salpetersäure zu verhindern. Wir haben oben gesehen, dass bei der Verbrennung eines Gemenges von Wasserstoff und Stickstoff die Salpetersäurebildung vermieden wird, wenn auf einen Theil der verbrennenden Gase ungefähr zwei bis fünf Theile der nicht verbrennlichen vorhanden sind. Bei der Analyse des Grubengases und aller derjenigen Kohlenwasserstoffe, in welchen mehrere Volumina Wasserstoff zu einem Volumen condensirt sind, ist es nöthig, eine noch grössere Verdünnung anzuwenden. Nimmt man auf 1 Vol. des zu untersuchenden Gases 8 bis 12 Vol. Luft und 2 Vol. Sauerstoff, so ist man sicher, selbst dann noch ein genaues Resultat zu erhalten, wenn nur reines Grubengas vorhanden war. Beträgt die Menge des letzteren nur einen geringen Bruchtheil von dem Volumen des gan-

zen Gemisches, so erfolgt bei dieser Verdünnung keine Entzündung mehr. Für diesen Fall hat man dann nur so lange elektrolytisches Knallgas hinzuzufügen, bis die Grenze der Verbrennlichkeit wieder überschritten ist. Vor der Verbrennung muss das Knallgas durch Schütteln sehr gleichmässig mit dem Gasinhalt des Eudiometers vermengt werden, was dadurch leicht zu bewerkstelligen ist, dass man die Quecksilbersäule des Eudiometers in Schwingungen versetzt. Das Knallgas genauer zu messen, ist überflüssig, da es bei der Verbrennung vollständig wieder verschwindet. Ist neben dem Grubengas ausser Stickstoff noch Kohlenoxyd und Wasserstoff vorhanden, so können alle diese Gase durch eine einfache Verbrennungsanalyse bestimmt werden.

Ich lasse als Beispiel die Analyse eines Gases folgen, welches im Juli 1848 aus dem Bodenschlamme eines Teiches im botanischen Garten zu Marburg aufgefangen wurde und welches zuvor durch Aetzkali von Kohlensäure befreit war.

Analyse 29.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Anfängliches Volumen .	120·5	0·3144	18·6	$35·47 = a$
Nach Zusatz von Luft .	271·9	0·4637	19·0	$117·88 = b$
Nach Zusatz v. Sauerstoff	312·2	0·5037	19·2	$146·92 = c$
Nach der Explosion . .	264·9	0·4550	19·4	$112·54 = d$
Nach Absorption der CO_2	233·6	0·4366	19·3	$95·26 = e$
Nach Zulassung von H .	320·3	0·5252	19·4	$157·07 = f$
Nach der Explosion . .	278·7	0·4670	19·7	$121·41 = g$

Die Menge der zugesetzten Luft beträgt $(b - a) =$ 82·41 Vol., darin sind 0·7904 $(b - a)$ 65·14 Vol. Stickstoff

enthalten, welche man mit Hülfe der im Anhange gegebenen Tabelle IX. auf folgende Weise berechnen kann:

80·00	Vol.	Luft	enthalten	. . .	63·2320	Vol.	Stickstoff,
2·00	„	„	„	. . .	1·5808	„	„
0·40	„	„	„	. . .	0·3161	„	„
0·01	„	„	„	. . .	0·0079	„	„
82·41	Vol.	Luft	enthalten	daher .	65·1368	Vol.	Stickstoff.

Diese 65·14, von dem in der Analyse gefundenen Stickstoffvolumen abgezogen, geben das ursprünglich im Gase enthaltene Stickstoffvolumen. Die aus der Analyse abgeleiteten Rechnungselemente sind:

$$e - {}^1/_3\,(f - g) - 0{\cdot}7904\,(b - a) = v_n = 18{\cdot}23$$
$$(d - e) = V_k = 17{\cdot}28$$
$$(c - d) = V_c = 34{\cdot}38$$
$$(a - v_n) = V = 17{\cdot}24.$$

Berechnet man durch Substitution dieser Werthe in Gleichung (14) den Methylwasserstoffgehalt v_g, aus (13) den Kohlenoxydgehalt v_k und aus (15) den Wasserstoffgehalt v_w, so erhält man:

Stickstoff	18·23
Grubengas	17·20
Kohlenoxyd	0·08
Wasserstoff	— 0·04
	35·47.

Da die für Kohlenoxyd und Wasserstoff gefundenen Werthe so gering sind, dass sie unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden müssen, so lässt sich daraus schliessen, dass das untersuchte Gas nur aus Grubengas und Stickstoff besteht. Hätte der Versuch für eines der gefundenen Gase nicht nahezu 0 oder statt eines positiven Werthes einen negativen von erheblichem

Belang ergeben, so würde dies beweisen, dass das untersuchte Gemisch andere als die darin angenommenen Gase enthielt und mithin die den Formeln zum Grunde liegenden Voraussetzungen unrichtig waren. Das untersuchte Gas besteht in 100 Theilen aus:

Grubengas . . .	48·5
Stickstoff	51·5
	100·0.

11. Oelbildendes Gas (Elayl).

1 Vol. C + 2 Vol. H = 1 Vol.

Um Elayl durch Absorption zu bestimmen, wendet man eine möglichst gesättigte, jedoch noch flüssige Lösung von wasserfreier Schwefelsäure in concentrirter wasserhaltiger an. Diese Lösung wird vermittelst einer Coakskugel in das trockene Gasgemenge gebracht und die dadurch im Eudiometer verbreiteten sauren Dämpfe nach vollendeter Absorption des Elayls vermittelst einer Kalikugel entfernt.

Enthält das Gas noch andere absorbirbare Gase, z. B. schweflige Säure, Kohlensäure und Sauerstoff, so muss zuerst die schwefelige Säure, dann die Kohlensäure, dann das Elayl und zuletzt der Sauerstoff bestimmt werden.

Bei dem Einbringen der feuchten weichen Kalikugel bestreicht man die innere vom Quecksilber bedeckte Glaswand des Absorptionsrohres durch Auf- und Abbewegen der Kugel mit Kalihydrat, damit die beim Einführen der mit Schwefelsäure getränkten Kugel am Glase haftende freie Schwefelsäure, welche leicht bei dem Herausziehen

der Kalikugel eine Kohlensäureentwickelung veranlassen kann, abgestumpft wird.

Als Beispiel wähle ich zunächst ein Gemenge von Luft mit ölbildendem Gase:

Analyse 30.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Oelbildendes Gas . . .	67·2	0·5731	15·2	36·48
Nach Zusatz von Luft .	140·1	0·6431	15·2	85·35
Nach Absorption durch SO_3 und KaO,HO .	68·2	0·5657	15·2	36·55

	Angewandt.	Gefunden.
Oelbildendes Gas .	57·25	57·18
Luft	42·75	42·82
	100·00	100·00.

Noch genauer kann das ölbildende Gas durch Verbrennung mit Sauerstoff bestimmt werden. Wendet man dabei nicht viel mehr Sauerstoff an, als zur Verbrennung nöthig ist, so entstehen so heftige Explosionen, dass die Eudiometer gewöhnlich zerschmettert werden. Man muss daher das Gas mit so viel atmosphärischer Luft verdünnen, dass auf einen Theil des explosiven Gemenges gegen zwanzig Theile nicht verbrennliches Gas vorhanden sind. Es werden dann, wie die nachstehende, von Carius ausgeführte Analyse zeigt, sehr genaue Resultate erhalten. Das zu dem Versuche benutzte ölbildende Gas war aus Alkohol mit Schwefelsäure bereitet und, um es von allen fremden Beimengungen zu befreien, zuerst mit etwas Schwefelsäure und dann mit einer Kalikugel längere Zeit in Berührung gelassen.

Analyse 31.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Anfängliches Gasvol. .	36·7	0·2443	12·0	$8{\cdot}64 = a$
Nach Zusatz von Luft .	311·2	0·5183	12·0	$154{\cdot}52 = b$
Nach Zusatz von Sauerstoff	339·8	0·5462	12·5	$177{\cdot}48 = c$
Nach der Explosion .	318·0	0·5261	12·0	$160{\cdot}26 = d$
Nach Absorpt. der CO_2	290·1	0·5130	11·2	$142{\cdot}96 = e$

Aus dieser Analyse lässt sich folgern, dass das zu derselben benutzte Gas keine bestimmbaren Beimengungen fremder Gase enthielt. Um zunächst für die Abwesenheit von Kohlenoxyd und Grubengas neben dem Elayl den Beweis zu führen, hat man die Formeln für diese drei Gase aus dem nachstehenden Schema, wie oben gezeigt, abzuleiten:

Namen der Gase . .	Elayl	Grubengas	Kohlenoxyd
Zusammensetzung . .	1 Vol. { 1 Vol. C, 2 Vol. H }	1 Vol. { ½ Vol. C, 2 Vol. H }	1 Vol. { ½ Vol. C, ½ Vol. O }
Contraction	2	2	½
Gebildete Kohlensäure	2	1	1

Bezeichnet man die in V Volumen des Gases aufzusuchenden Volumina Elayl, Grubengas und Kohlenoxydgas der Reihe nach mit v_e, v_g, v_k, die bei der Verbrennung derselben eintretende Contraction mit V_c, und die dabei gebildete Kohlensäure mit V_k, so ergeben sich folgende Gleichungen:

$$V_c = \tfrac{1}{2}\, v_k + 2\, v_e + 2\, v_g$$
$$V_k = \quad v_k + 2\, v_e + \quad v_g$$
$$V = \quad v_k + \quad v_e + \quad v_g,$$

und daraus:

(23) . . . . $v_e = V_k - V$

(24) . . . . $v_k = {}^4/_3\, V - {}^2/_3\, V_c$

(25) . . . . $v_g = {}^2/_3\, V_c + {}^2/_3\, V - V_k.$

Substituirt man die aus der Analyse sich ergebenden Werthe

$$a = V = 8{\cdot}64$$
$$(d - e) = V_k = 17{\cdot}30$$
$$(c - d) = V_c = 17{\cdot}22$$

in diese Gleichungen, so erhält man:

$$v_e = 8{\cdot}66$$
$$v_k = 0{\cdot}04$$
$$v_g = -0{\cdot}04.$$

Da die für v_k und v_g sich ergebenden numerischen Werthe noch innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegen und nahezu gleich 0 sind, so ist dieses als Beweis zu betrachten, dass keine nachweisbaren Mengen Kohlenoxyd oder Grubengas sich in dem untersuchten Producte finden. Die Abwesenheit des Ditetryls und Acetylens ergiebt sich ebenso aus folgenden Daten, wo v_e, v_d, v_a der Reihe nach die gesuchte Volumina des Elayls, Ditetryls und Acetylens bedeuten.

Namen der Gase	Elayl	Ditetryl	Acetylen
Zusammensetzung . . .	1 Vol. { 1 Vol C, 2 Vol. H }	1 Vol. { 2 Vol. C, 4 Vol. H }	1 Vol. { 1 Vol. C, 1 Vol. H }
Contraction	2	3	$^3/_2$
Gebildete Kohlensäure .	2	4	2

$$V_c = 2\, v_e + 3\, v_d + {}^3/_2\, v_a$$
$$V_k = 2\, v_e + 4\, v_d + 2\, v_a$$
$$V = v_e + v_d + v_a.$$

(26) . . . . $v_e = 2\,V_c - {}^3/_2\,V_k$

(27) . . . . $v_d = {}^1/_2\,V_k - V$

(28) . . . . $v_a = V_k + 2\,V - 2\,V_c$.

Durch Substitution der gefundenen numerischen Werthe V, V_c, V_k in diese Gleichungen erhält man:

Elayl	8·49
Ditetryl	0·01
Acetylen	0·14
	8·64.

Auch hier liegen die für die fremden Beimengungen gefundenen Werthe in den Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler.

Als weiteres Beispiel mag hier noch eine Analyse Platz finden, welche Dr. M. Hermann mit dem Gasgemenge angestellt hat, welches bei der merkwürdigen Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Formylsuperbromid entsteht:

Analyse 32.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m. Druck.
Angewandtes Gasvolumen .	141·4	0·1763	16·9	23·48
Nach Zul. von Sauerstoff .	356·8	0·3857	16·9	129·60
Nach der Explosion . . .	325·4	0·3563	16·8	109·23
Nach Absorpt. der Kohlensäure	268·7	0·3159	17·2	79·86

$V = 23{\cdot}48$

$V_k = 29{\cdot}37$

$V_c = 20{\cdot}37$.

Diese Werthe in die Formeln substituirt, geben:

Für Elayl . . . . 5·89,

für Kohlenoxyd . . 17·73,

für Grubengas . . — 0·14.

Wäre die Natur der in dem Gase vorhandenen Gemengtheile zweifelhaft gewesen, so würde der Umstand, dass die Formel für Grubengas einen 0 genäherten Werth giebt, mit grosser Wahrscheinlichkeit dafür sprechen, dass die den Bedingungsgleichungen zu Grunde liegenden Voraussetzungen richtig sind, d. h. dass das Gas wirklich nur aus Kohlenoxyd und Elayl in folgendem Verhältniss besteht:

Kohlenoxyd . .	75·06
Elayl	24·94
	100·00.

12. Leuchtgas.

Wo es sich, wie bei Leuchtgas, um die Analyse von Gasgemengen handelt, welche fünf und mehr brennbare Bestandtheile enthalten, reichen die im Vorstehenden benutzten, S. 48 entwickelten vier Gleichungen nicht mehr aus. Um für solche Fälle die der Anzahl m solcher Gase entsprechenden m Gleichungen zu gewinnen, genügt es, das Gesammtvolumen einer ganzen Gruppe vorhandener brennbarer Gase durch einen Absorptionsversuch zu bestimmen und sowohl in dem ursprünglichen, als auch in dem von der absorbirbaren Gruppe befreiten Gase die bei der Verbrennung entstehende Contraction sowie das gebildete Volumen der Kohlensäure und des Wasserdampfes zu bestimmen. Auf diesem Wege wird es möglich, noch acht verschiedene miteinander gemengte brennbare Gase dem Volumen nach zu ermitteln. Bezeichnet man die einzelnen Volumina dieser acht Gase mit v_1, v_2, v_3, v_4, v_5, v_6, v_7, v_8, die durch Absorption bestimmte Summe der erstgenannten vier Volumina mit V_1, die Summe

der nach der Absorption übrig gebliebenen vier Volumina mit V_2, so ergeben sich zunächst die beiden Gleichungen:

$$v_1 + v_2 + v_3 + v_4 = V_1$$
$$v_5 + v_6 + v_7 + v_8 = V_2.$$

Durch die Verbrennungsanalyse einer dem Gasvolumen V_2 entnommenen Probe erhält man die diesem Volumen V_2 entsprechenden Werthe V_k, V_c, V_w, und mit Hülfe derselben die drei weiteren Gleichungen:

$$a\ v_5 + b\ v_6 + c\ v_7 + d\ v_8 = V_k$$
$$a_1 v_5 + b_1 v_6 + c_1 v_7 + d_1 v_8 = V_c$$
$$a_2 v_5 + b_2 v_6 + c_2 v_7 + d_2 v_8 = V_w.$$

Unterwirft man ferner eine Probe von dem noch nicht von den absorbirbaren Gasen befreiten Gasgemenge $V_1 + V_2$ ebenfalls einer Verbrennungsanalyse, so erhält man das Kohlensäurevolumen $\mathfrak{V}_k$, die Contraction $\mathfrak{V}_c$ und das Wasserdampfvolumen $\mathfrak{V}_w$, welche von dem Volumen $V_1 + V_2$ erzeugt werden, und bezeichnet man mit V'_k das Kohlensäurevolumen, mit V'_c die Contraction und mit V'_w das Wasserdampfvolumen, welche das Volumen V_1 gegeben haben würde, wenn es für sich hätte verbrannt werden können, so hat man:

$$V'_k = \mathfrak{V}_k - V_k$$
$$V'_c = \mathfrak{V}_c - V_c$$
$$V'_w = \mathfrak{V}_w - V_w,$$

und daraus die weiteren drei Gleichungen:

$$a_3 v_1 + b_3 v_2 + c_3 v_3 + d_3 v_4 = V'_k$$
$$a_4 v_1 + b_4 v_2 + c_4 v_3 + d_4 v_4 = V'_c$$
$$a_5 v_1 + b_5 v_2 + c_5 v_3 + d_5 v_4 = V'_w.$$

Enthält ein Gas nur sechs brennbare Gemengtheile, so bedarf man, um die erforderlichen sechs Gleichungen

zu erhalten, der Wasserdampfbestimmungen nicht mehr, welche daher als am wenigsten genau ausführbar hinwegfallen.

Ich wähle als Beispiel der Analyse eines solchen complicirten Gasgemenges das aus Steinkohlen dargestellte Heidelberger Leuchtgas, welches, wenn man von den nur spurenweise darin auftretenden Substanzen absieht, aus folgenden Gruppen von Stoffen besteht:

Gruppe I. { Kohlensäure. Sauerstoff.

Gruppe II. { Propylen. Elayl. Benzindampf.

Gruppe III. { Stickstoff. Wasserstoff. Grubengas. Kohlenoxyd.

Die Bestandtheile der Gruppe I. werden mit Kalihydrat und Pyrogallussäure, die Bestandtheile der Gruppe II. durch wasserfreie Schwefelsäure und die Bestandtheile der Gruppe III. durch Verbrennungsanalysen bestimmt.

Die Gruppe I. ist durch folgende Analyse gegeben:

Analyse 33.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Anfängliches Volumen .	134·3	0·7285	14·5	92·91 = a
Nach Behandlung mit KaO, HO	131·1	0·7317	17·8	90·06 = b
Nach Behandl. mit pyrogallussaurem Kali .	130·6	0·7293	17·5	89·51 = c

In 92·9 Theilen Gas sind daher enthalten:

Kohlensäure . . . $a - b = 2{\cdot}85$
Sauerstoff . . . . $b - c = 0{\cdot}56$.

Dies giebt auf 100 Volumen Gas berechnet die im nachstehenden Schema unter I. aufgeführten Volumina:

		I.	II.		III.	IV.
100 Vol.	CO_2 .	3·01				
	O . .	0·65				
	Rest	96·34	Von SO_3 absorb. .	5·09	Elayl	2·55
					Propylen . . .	1·21
					Benzin . . .	1·33
			Rest . .	91·25	Stickstoff	2·15
					Wasserstoff	46·20
					Grubengas	34·02
					Kohlenoxyd	8·88

Von dem jetzt kohlensäurefreien und sauerstofffreien Gase wird eine Portion *A* zur späteren Analyse in ein Eudiometer übergefüllt und mit dem in ein anderes völlig trockenes Absorptionsrohr übergefüllten Reste das Verhältniss der durch Schwefelsäure absorbirbaren Gase zu den nicht absorbirbaren, wie aus folgender Analyse ersichtlich, ausgemittelt:

Analyse 34.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Anfängliches Volumen .	97·3	0·6923	18·5	$63{\cdot}08 = a$
Nach Behandlung mit SO_3 und KaO,HO . . .	93·2	0·6835	18·0	$59{\cdot}75 = b$

Wird das $(a - b) = 3{\cdot}33$ betragende Volumen der absorbirten Gase auf den unter I. des Schemas auf-

geführten 96·34 Volumina betragenden Rest berechnet, so ergeben sich die unter II. des Schemas aufgeführten Volumina.

Von dem nach der Behandlung mit Schwefelsäure übrig gebliebenen Gasrückstand wird jetzt eine Probe in das Eudiometer übergefüllt und analysirt:

Analyse 35.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Anfängliches Volumen .	150·9	0·1774	18·4	$25·1 = a$
+ O	281·5	0·3041	18·9	$80·1 = b$
+ Luft . . .	472·3	0·4942	19·0	$218·2 = c$
Nach der Explosion . .	425·5	0·4485	17·8	$179·2 = d$
Nach Abscheid. d. CO_2 .	407·7	0·4375	18·0	$167·4 = e$
+ H	561·7	0·5888	19·3	$308·9 = f$
Nach der Explosion . .	367·5	0·3965	19·6	$135·9 = g$

Diese 25·1 Volumina geben daher:

$$e - \frac{f-g}{3} - 0·7904\,(c-b) = 0·59 \text{ Stickstoff}$$

$$(d-e) = 11·8 \text{ Kohlensäure}$$

$$(c-d) = 39·0 \text{ Contraction}$$

$$a - 0·59 = 24·5 \text{ brennbare Gase,}$$

oder durch Reduction von dem Volumen 25·1 auf das unter II. im Schema aufgeführte Gasvolumen 91·25:

$$v_n = 2·15$$
$$V = 89·11$$
$$V_k = 42·90$$
$$V_c = 141·79.$$

Aus diesen Rechnungselementen erhält man mit Hülfe der Gleichungen (13), (14), (15) Seite 70 die im Schema

unter III. angegebene Zusammensetzung des unter II. aufgeführten Gasvolumens 91·25.

Es bleibt jetzt nur noch übrig, die Zusammensetzung des unter II. angegebenen Gasvolumens 5·09 festzustellen. Zu diesem Zwecke wird die oben erwähnte Gasportion *A*, aus welcher nur Kohlensäure und Sauerstoff, nicht aber die durch Schwefelsäure absorbirbaren Gase entfernt waren, wie folgt analysirt:

Analyse 36.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Anfängliches Volumen .	139·8	0·1623	15·2	21·5 = *a*
+ O	275·8	0·2963	15·7	77·3 = *b*
+ Luft . . .	446·6	0·4704	13·3	200·4 = *c*
Nach der Explosion . .	407·0	0·4296	14·1	166·2 = *d*
Nach Absorpt. der CO_2 .	383·0	0·4236	16·8	152·9 = *e*
+ H	592·8	0·6296	17·1	351·3 = *f*
Nach der Explosion . .	424·0	0·4629	17·2	184·8 = *g*

Für die verbrannten 21·5 Volumina erhält man daher:

Kohlensäure . . . $(d - e) = 13·3$
Contraction . . . $(c - d) = 34·2$.

Die im Schema unter I. aufgeführte Gasmenge 96·34 giebt daher folgende den vorstehenden proportionale Volumina:

Kohlensäure . . . . 59·60 = $\mathfrak{V}_k$
Contraction . . . . 153·24 = $\mathfrak{V}_c$.

Das Gas, welches diese Kohlensäuremenge und diese Contraction bei der Verbrennung giebt, setzt sich aus den beiden unter II. im Schema gegebenen Gasportionen 5·09 und 91·25 zusammen. Die Kohlensäuremenge, welche die

91·25 Volumina bei der Verbrennung für sich geben, ist aber der Analyse 35 zufolge V_k; zieht man dieselbe von dem in Analyse 36 aus der gesammten Gasmenge 96·34 erhaltenen Kohlensäurevolumen $\mathfrak{V}_k$ ab, so ergiebt sich die von der Gasportion 5·09 des Schemas bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure:

$$\mathfrak{V}_k - V_k = V'_k = 16{\cdot}71,$$

und ebenso die bei der Verbrennung eintretende Contraction:

$$\mathfrak{V}_c - V_c = V'_c = 11{\cdot}45.$$

Nennt man das Gasvolumen 5·09, das diese Kohlensäuremenge und diese Contraction erzeugt, V', so hat man demnach zur Bestimmung der drei in V' enthaltenen Gase folgende Rechnungselemente:

$$V' = 5{\cdot}09$$
$$V'_k = 16{\cdot}71$$
$$V'_c = 11{\cdot}45.$$

Bezeichnet man ferner von den in V' enthaltenen Gasen das Elayl mit v_e, das Propylen mit v_p und das Benzin mit v_b, so findet man für diese drei Bestandtheile mit Hülfe des nachstehenden Schemas folgende drei Gleichungen:

Namen der Gase	Elayl	Propylen	Benzin
Zusammensetzung . . .	1 Vol. { 1 Vol. C, 2 Vol. H }	1 Vol. { 3/2 Vol. C, 3 Vol. H }	1 Vol. { 3 Vol. C, 3 Vol. H }
Contraction	2	5/2	5/2
Kohlensäure	2	3	6

$$V' = v_e + v_p + v_b$$
$$V'_k = 2\,v_e + 3\,v_p + 6\,v_b$$
$$V'_c = 2\,v_e + {}^5/_2\,v_p + {}^5/_2\,v_b,$$

und daraus:

$$v_e = 5\,V' - 2\,V'_c$$
$$v_p = {}^1/_3\,(8\,V'_c - 14\,V' - V'_k)$$
$$v_b = {}^1/_3\,(2\,V' + V'_k - 2\,V'_c.$$

Durch Substitution der gefundenen numerischen Werthe in diese Gleichungen findet man die unter IV. des Schemas angegebenen Volumina und mithin als Endresultat die Zusammensetzung:

Kohlensäure . .	3·01
Stickstoff . . .	2·15
Sauerstoff . . .	0·65
Elayl	2·55
Propylen . . .	1·21
Benzindampf . .	1·33
Wasserstoff . .	46·20
Grubengas . . .	34·02
Kohlenoxyd . .	8·88
	100·00.

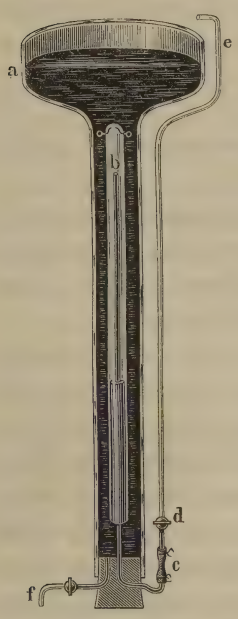
Bei der vorstehenden von Herrn L. Kinnicutt und F. Treadwell mit grosser Sorgfalt in meinem Laboratorium ausgeführten Analyse wurde die Kohlensäure im Eudiometer stets mit einer Natronlösung nach dem Seite 102 angegebenen Verfahren bestimmt.

Hat man in ein befeuchtetes Eudiometer, in welchem bereits Kohlensäure durch Natronlösung absorbirt ist, im Verlaufe der weiteren Analyse noch ein erhebliches Volumen von Wasserstoff oder einem anderen Gase einzulassen, so kann der Umstand, dass die Eudiometerwände auf eine allzuweite Erstreckung hin sich mit Natronlösung benetzen, leicht zur Folge haben, dass sich weder die Tension der Natronflüssigkeit noch die des reinen Wassers in dem zu messenden Gase herstellt. Es ist daher in solchen Fällen immer am Zweckmässigsten, das Gas in ein anderes mit

reinem Wasser befeuchtetes Eudiometer überzufüllen. Dieses geschieht mit Hülfe der beistehenden Vorrichtung Fig. 41.

Das unten mit einem Kautschukstöpsel verschlossene 0·8 m hohe, unten 0·033 m und oben 0·13 m weite im Durchschnitt gezeichnete Glasgefäss wird unter sorgfältiger Vermeidung am Glase haftender Luftblasen bis *a* mit Quecksilber gefüllt. Luftdicht durch den Kautschukstöpsel ist das Ableitungsrohr *bcde* geführt, welches bei *d* mit einem gut schliessenden Glashahn versehen ist und bei *b* unter dem Quecksilber mündet. Dasselbe besteht aus zwei Theilen, welche bei *c* mittelst einer dicken, engen vulkanisirten Kautschukröhre mit einander beweglich verbunden sind. Nachdem das Rohr *bcde* mit Quecksilber unter Beseitigung aller Luftblasen durch Oeffnen des Glashahnes *d* gefüllt ist, bringt man das in geneigter Lage gehaltene mit dem Daumen verschlossene und jetzt, um das Eindringen von Luftblasen unmöglich zu machen, vertical gehaltene Eudiometer unter das Quecksilberniveau *a* und taucht es, wie in der Figur ersichtlich, unter, indem man es mit einem zwischen Eudiometerkopf und Halterarm des Gastisches eingeschobenes Holzstück in seiner Lage fixirt. Es ist dann nur noch das Rohr *de* in eine Quecksilberwanne einzusenken, um durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes *d* beliebige Mengen des Gases in andere Gefässe übertreten zu lassen. Zum Ablassen des

Fig. 41.



Quecksilbers aus dem Instrumente dient das mit Glashahn versehene Abflussrohr *f*. Die Stickstoffbestimmungen, welche bei Verbrennungsanalysen, nach Absorption der Kohlensäure durch Natronlösung, vorzunehmen sind, werden am besten in einer auf die angegebene Weise übergefüllten Gasportion ausgeführt. Ist das Volumen des gesammten Gasgemisches V_g, das Volumen der davon zur Analyse genommenen Portion V_p, so hat man jede der Beobachtungen oder Rechnungselemente, welche die Analyse der Portion V_p ergiebt, nur mit $\frac{V_g}{V_p}$ zu multipliciren, um die Beobachtungen oder Rechnungselemente für das gesammte Gasgemisch V_g zu erhalten.

Die Annahme, dass das durch wasserfreie Schwefelsäure absorbirbare Volumen des untersuchten Gasgemenges nur aus Elayl, Propylen und Benzindampf bestehe, stützt sich auf folgende Erwägungen und Versuche.

Der Antheil des Leuchtgases, welcher durch Schwefelsäure entfernt werden kann, besteht aus gasförmigen und dampfförmigen Kohlenwasserstoffen; diese letzteren lassen sich trennen, wenn man das sorgfältig zuvor über Chlorcalcium getrocknete Gas durch eine lange und weite, wenig geneigte, mit absolutem Alkohol gefüllte Glasröhre und darauf noch durch einige ebenfalls mit Alkohol gefüllte Waschflaschen in langsam aufsteigenden Blasen streichen lässt. Dieses geschieht am besten dadurch, dass man die Gasleitung mit einer Wasserluftpumpe verbindet und das mit einer Gasuhr gemessene trockene Gas durch die den Alkohol enthaltenden Gefässe hindurchsaugt. Zur Regulirung des Gasstromes dient ein vor der Wasserluftpumpe eingeschalteter hoher, zu $^4/_5$ mit Wasser gefüllter, luftdicht mit einem Kautschukpfropf verschlossener Glascylinder, durch welchen man das Gas oberhalb des

Wasserniveaus streichen lässt. Durch den Pfropf, welcher die über dem Wasser mündende Zu- und Ableitungsröhre enthält, ist noch eine lange oben und unten offene, luftdicht auf und ab verschiebbare, unter dem Wasser des Cylinders mündende Glasröhre geführt; die Tiefe, bis zu welcher diese Röhre unter das Wasserniveau eingesenkt wird, bestimmt den constanten Druck, mit welchem man das Gas durch die absorbirende Flüssigkeit treiben will, so dass man völlig unabhängig von den in der Gasleitung wechselnden Pressungen und der Schnelligkeit, mit welcher die Luftpumpe saugt, die Gasblasen mit constanter Geschwindigkeit in beliebigen Zeitintervallen von $^1/_4$ bis 3 Secunden durch die absorbirende Flüssigkeit streichen lassen kann. Die flüssigen im Leuchtgase abgedunsteten Kohlenwasserstoffe werden schon in dem ersten Alkoholgefässe zum bei weitem grösseren Theile zurückgehalten; in dem Alkohol der letzten Waschflasche finden sich nur noch unerhebliche Mengen davon. Wird der alkoholische Inhalt der Gefässe in einen grossen Ueberschuss einer wässerigen Kochsalzlösung gegossen, so scheiden sich die flüssigen Kohlenwasserstoffe ohne merkliche Gasentwickelung als eine milchige Trübung aus, die sich nach einiger Zeit zu einer farblosen, wasserhellen, öligen Schicht auf der Kochsalzlösung ansammelt. Drei Cubikmeter des Heidelberger Leuchtgases gaben auf diese Weise durch ein Liter Alkohol geleitet 36 Gramm einer durch Waschen mit Wasser von Alkohol befreiten, über Chlorcalcium getrockneten, wasserhellen, nach reinem Benzin riechenden Flüssigkeit. Die Siedetemperatur dieser Flüssigkeit begann zwischen 80 und 90° C. und steigerte sich allmälig bis auf 140° C.; nur ein ganz kleiner Rest der Flüssigkeit siedete bei noch etwas höheren Temperaturen. Durch eine Reihe fractionirter Destillationen liess sich ein zwischen 90 bis 100° C. kochen-

des Product erhalten, welches den bei weitem überwiegenden Theil der im Ganzen gewonnenen Flüssigkeit ausmachte. Dieses Product erstarrt bei dem Abkühlen unter 0° C. fast ganz zu reinem Benzin. Die vom Alkohol aufgenommenen Kohlenwasserstoffe bestanden daher zum überwiegenden Theil aus diesem Körper. Da nun die dem Benzin noch beigemengten Kohlenwasserstoffe nur einen kleinen Bruchtheil des vorhandenen Benzins ausmachen, so konnten sie bei der Analyse als in die Grenzen der Beobachtungsfehler fallend ganz vernachlässigt werden.

Da ferner von allen aus den verschiedensten Quellen stammenden Steinkohlengasen, die ich zu untersuchen Gelegenheit gehabt habe, keines weniger als den vier- bis zwölffachen Betrag jener Benzinmenge an von Schwefelsäure absorbirbaren Gasen enthält, so muss der die Leuchtkraft bedingende Antheil der Leuchtgase der Hauptmenge nach aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen bestehen. Von solchen sind aber in den Leuchtgasen Acetylen, Elayl, Ditetryl, Allylen, Propylen und Acetylen nachgewiesen worden. Das letztere, welches sich bekanntlich durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür leicht trennen lässt, kommt, wie auch das Allylen, in dem Heidelberger Leuchtgase ebenfalls als ein so geringer Bruchtheil des daneben auftretenden Benzindampfes vor, dass der durch Nichtberücksichtigung dieser Beimengungen herbeigeführte Fehler ebenfalls auf die Analyse nur von unerheblichem Einflusse sein kann. Da nun nach Berthelot's Angabe das von ihm untersuchte Steinkohlengas nur verschwindend kleine Spuren von Ditetryl enthält, so wird man auch dieses ausser Acht lassen können.

Es bleiben daher als wesentliche Gemengtheile der durch Schwefelsäure absorbirbaren Antheile nur noch

Elayl, Propylen und Benzindampf übrig, welche daher auch bei der Analyse als vorhanden angenommen wurden.

Die qualitative Zusammensetzung von Leuchtgasen kann eine sehr verschiedene sein, je nachdem man zur Darstellung derselben statt der gewöhnlichen Steinkohle Bogheadkohle, Abfälle von Fetten und Harzen, Rückstände der Petroldestillation etc. verwendet. Die Natur der unter diesen Umständen auftretenden Gase kann nicht durch die Gasanalyse selbst, sondern nur durch vorgängige Untersuchungen festgestellt werden. Es sind dabei vornehmlich in Betracht zu ziehen einmal die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Kohlenwasserstoffe, deren Dämpfe durch Alkohol dem Gase entzogen werden; dann die Producte, welche das Gas bei dem Durchleiten durch Schwefelsäure erzeugt; ferner die aus der Einwirkung von Chlor und Brom hervorgehenden Producte, sowie die durch Kupferchlorürammoniak abscheidbaren Gemengtheile, und endlich wo möglich auch die Condensationsproducte, welche sich bei der Compression des Gases ausscheiden.

Dritter Abschnitt.

Specifisches Gewicht der Gase.

Nach den genauesten Versuchen, welche wir den classischen Arbeiten Regnault's verdanken, wiegen unter dem fünfundvierzigsten Breitegrade im Meeresniveau 773·526 Cubikcentimeter folgender auf 0° C. und 0·76 m Quecksilberdruck reducirter Gase in Grammen:

Atmosphärische Luft*) . . .	1·00000
Stickstoff	0·97136
Wasserstoff	0·06927
Sauerstoff	1·10563.

Diese Gewichte sind die auf Luft als Einheit bezogenen specifischen Gewichte der genannten Gase. Während die Angaben der Wage, mit der diese Gewichte bestimmt werden, von den Veränderungen der Schwere auf der Erdoberfläche unabhängig sind, wird für 1 Grm. Luft statt des in der geographischen Breite von 45° im Meeresniveau zu 773·526 sich ergebenden Volumens in anderen Breiten und

*) Von Kohlensäure, Wasserdampf und Ammoniak befreit.

Meereshöhen der veränderlichen Schwere wegen ein anderes Volumen V gefunden, welches sich aus der Gleichung:

$$V = 773{\cdot}526 \cdot \frac{1 + \frac{2h}{6366530}}{1 - 0{\cdot}0025935 \cos 2\varphi}$$

berechnen lässt, worin φ die geographische Breite, h die Meereshöhe und 6366530 den Erdradius, beide in Metern gemessen, bedeutet. Diese Gleichung ergiebt, dass 1 Gramm atmosphärische Luft in den folgenden Breiten φ die folgenden auf 0° C. und 0·76 m reducirten Volumina V einnimmt:

φ	V
0°	775·54 cbcm
15°	775·27 „
30°	774·53 „
45°	773·53 „
60°	772·52 „
75°	771·79 „
90°	771·53 „

So nimmt z. B. 1 Gramm atmosphärische Luft oder 1·10563 Gramm Sauerstoff bei 0° C. und 0·76 m Quecksilberdruck folgende Volumina ein in

Palermo	774·0 cbcm
Berlin	773·0 „
Petersburg . . .	772·5 „

Wollte man daher, wie es häufig geschieht, 773·526 Cubikcentimeter Luft von 0° C. und 0·76 m Druck, welche in der geographischen Breite 45° ein Gramm wiegen, auch als Volumeneinheit bei den unter anderen Breiten ausgeführten Bestimmungen des specifischen Gewichtes zu Grunde legen, so würden z. B. die Regnault'schen Versuche, wenn sie in Palermo oder Petersburg ausgeführt

worden wären, nicht die nachstehend unter I., sondern die unter II. und III. aufgeführten specifischen Gewichte ergeben haben:

	Breite 45°.	Palermo.	Petersburg.
	I.	II.	III.
Stickstoff . . .	0·97136	0·97076	0·97265
Wasserstoff . .	0·06927	0·06923	0·06936
Sauerstoff. . .	1·10563	1·10496	1·10709.

Hat man bei Ermittelung specifischer Gewichte mit Hülfe absoluter Massbestimmungen Beobachtungsfehler höherer Ordnung als die in den vorstehenden Zahlen auftretenden Differenzen zu erwarten, so kann man von der auf die Schwere bezüglichen Correction absehen und namentlich in den von den unserigen nicht allzu sehr abweichenden Breiten das Gewicht in Grammen, welches 773 Cubikcentimeter eines Gases von 0° C. und 0·76 m Druck besitzen, als specifisches Gewicht annehmen; bei genaueren Versuchen dagegen muss man statt des Volumens 773 dasjenige aus der eben gegebenen Formel berechnete Volumen V benutzen, welches der Meereshöhe und geographischen Breite desjenigen Ortes entspricht, an welchem die Beobachtungen angestellt wurden.

In der letzten Verticalcolumne der Tafel VII. des Anhanges sind die specifischen Gewichte der wichtigeren Gase und Dämpfe aufgeführt. Dieselben sind mit Ausnahme der mit einem Sternchen versehenen direct durch Versuche bestimmten aus den nachstehenden Mischungsgewichten mit Hülfe des Gay-Lussac'schen Volumengesetzes und des von Regnault direct ermittelten specifischen Gewichtes des Sauerstoffes 1·10563 berechnet; sie beziehen sich daher auf die Breite 45 und das Meeresniveau:

H	= 1·00	Fl	= 19·00
O	= 8·00	Sb	= 122·34
S	= 16·04	As	= 75·00
Se	= 39·60	Ph	= 31·00
Te	= 64·10	Si	= 14·20
Cl	= 35·46	Bo	= 10·90
Br	= 79·95	C	= 6·00.
J	= 126·85		

Da wir gezwungen sind, alle unsere Wägungen in atmosphärischer Luft vorzunehmen und in Folge dessen die Gewichte sowohl wie die Lasten um so viel leichter werden, als die von ihnen verdrängte Luft wiegt, so hat man zunächst die durch solche Luftverdrängung herbeigeführten Beobachtungsfehler in Betracht zu ziehen. Wägt man mit einem Platingewichtstück von 1 Gramm in Luft von 0° und 0·76 Barometerstand, so ist der Gewichtsverlust, den das Platingewichtstück erleidet

$$\frac{1}{773 \times s} = 0{\cdot}0000607 \text{ Gramm},$$

wo $s = 21{\cdot}3$ das specifische Gewicht des Platins bedeutet. Da die besten Wagen 0·0001 Gramm schon mit Sicherheit nicht mehr zu bestimmen gestatten, so ist, wenn die benutzten Platingewichtstücke einen bis zwei Gramm nicht überschreiten, der durch Luftverdrängung bedingte Fehler von der Ordnung, dass man ihn völlig vernachlässigen kann; ist dagegen die mit den Platingewichtstücken von ein bis zwei Gramm zu wägende Last ein Gas, so kann dieses ein mehrere Tausendmal grösseres Luftvolumen verdrängen, als das Platingewicht, und daher einen mehrere Tausendmal grösseren Fehler verursachen, als dieses. Bei Wägungen von Gasen darf daher der durch Luftverdrängung herbeigeführte Fehler niemals vernachlässigt werden. Um das specifische Gewicht, d. h. das Gewicht von 773 Cubik-

centimeter eines auf 0^0 und 0·76 m Druck reducirten Gases oder Dampfes in Grammen zu bestimmen, pflegt man das in ein Gefäss von bekanntem Hohlraum bei einer beobachteten Temperatur und einem beobachteten Drucke eingeschlossene Gas zu wägen und aus dem gefundenen Gewichte und dem gemessenen auf 0^0 C. und 0·76 m Druck reducirten Gasvolumen das gesuchte Gewicht von 773 Cubikcentimeter zu berechnen. Diese Methode macht eine Reihe von Correctionen nöthig, welche die Genauigkeit solcher Bestimmungen erheblich beeinträchtigen.

Zunächst geschieht besonders bei Dampfdichtebestimmungen die Ausmessung des Hohlraumes des zur Aufnahme des Dampfes oder Gases dienenden Gefässes nicht bei derselben Temperatur, bei welcher das Gas in dem Gefässe abgeschlossen wird; man hat daher erst mit Hülfe des cubischen Ausdehnungscoefficienten des Glases den jener letzteren Temperatur entsprechenden Hohlraum zu berechnen und dem ursprünglich durch Ausmessung gefundenen zu substituiren; sodann ist bei der Wägung des offenen mit Luft gefüllten Gefässes Temperatur und Barometerstand zu bestimmen und das Gewicht des Glasgefässes auf den luftleeren Raum zu reduciren; darauf hat man das Gefäss mit dem zu untersuchenden Gase oder Dampfe zu füllen und bei dem Verschliessen desselben abermals Temperatur und Barometerstand zu messen, um die Reduction des gemessenen Volumens auf 0^0 und 0·76 m Quecksilberdruck ausführen zu können; ferner ist bei der Wägung des mit dem Gase gefüllten Gefässes nochmals Temperatur und Barometerstand, sowie der Wasserdampfgehalt der in der Wage befindlichen Luft zu bestimmen, um die Elemente zur Reduction der Gewichtstücke und der Luft auf den luftleeren Raum zu erhalten. Man sieht, dass das Endresultat solcher Bestimmungen von einer Menge zu beobachtender Grössen abhängig

ist, die zum Theil nicht einmal mit aller wünschenswerthen Schärfe festzustellen sind. Wo es sich daher um eine möglichst exacte Bestimmung des specifischen Gewichtes von Gasen oder Dämpfen handelt, ziehe ich eine andere Methode vor, die bei einer weit grösseren Einfachheit und Sicherheit in der Ausführung Resultate von grosser Schärfe gewährt. Dieselbe macht alle diese Druck- und Temperaturbestimmungen, sowie die Volumenmessung des Gases oder Dampfes überflüssig, und giebt das gesuchte specifische Gewicht ohne alle weiteren Beobachtungselemente mit Hülfe nur zweier einfacher Wägungen. Das Princip dieser Methode ergiebt sich aus folgender Erwägung.

Fertigt man sich Gefässe, deren Substanz, Gewicht und Inhalt vollkommen gleich ist, und belastet man jede der Schalen einer Wage mit einem solchen Gefäss, so bleibt die Wage im Gleichgewicht, welches auch die Aenderungen im Drucke, in der Temperatur und dem Wasserdampfgehalt der umgebenden atmosphärischen Luft sein mögen. Macht man das eine dieser Gefässe luftleer und füllt man das auf der anderen Schale befindliche mit dem zu untersuchenden Gase an, so geben die dem luftleeren Gefässe bis zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes hinzugefügten Gewichtstücke unmittelbar und unabhängig von allen Veränderungen der umgebenden Luft das Gewicht des eingeschlossenen Gases an. Benutzt man zu dem Versuche nur Gas- oder Dampfmengen, deren Gewicht ein bis zwei Gramm nicht überschreitet, so kann man, wie eben gezeigt wurde, auch bezüglich der Gewichtstücke den Einfluss der umgebenden Luft als unterhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegend völlig vernachlässigen. Hat man in dieser Art die Reductionen auf den luftleeren Raum überflüssig gemacht, so handelt es sich nur noch darum, mittelst solcher einfacher Wägungen das specifische

Gewicht, d. h. also das Gewicht von 773 Cubikcentimeter eines auf 0^0 und $0{\cdot}76^0$ m Druck reducirten Gases oder Dampfes zu bestimmen, ohne dass Druck, Temperatur und Volumen beobachtet zu werden brauchen. Wie dies zu ermöglichen ist, zeigt folgende Betrachtung.

Es sei g das durch den Versuch gefundene Gewicht, welches V Cubikcentimetern trockener atmosphärischer, in einem der gleichen Gefässe bei t^0 und P Druck eingeschlossener Luft zukommt, so hat man für das specifische Gewicht s dieser Luft:

$$s = g \frac{773}{V \frac{P}{0{\cdot}76} \frac{1}{(1 + 0{\cdot}00366\, t)}};$$

ebenso ist das specifische Gewicht s_1 eines anderen Gases von dem gleichen Volumen V, der gleichen Temperatur t und dem gleichen Druck P, wenn dessen Gewicht zu g_1 gefunden wurde:

$$s_1 = g_1 \frac{773}{V \frac{P}{0{\cdot}76} \frac{1}{(1 + 0{\cdot}00366\, t)}}.$$

Dividirt man diese Gleichung durch die vorhergehende, so erhält man:

$$(29) \quad \ldots \ldots \quad s_1 = \frac{g_1}{g}.$$

Werden daher trockene atmosphärische Luft und das zu untersuchende Gas in zwei Gefässe von unbekanntem aber ganz gleichem Rauminhalt bei einer beliebigen unbekannten, aber genau gleichen Temperatur und unter einem beliebigen unbekannten, aber genau gleichem Drucke eingeschlossen, so genügen zwei einfache Gewichtsbestimmungen g und g_1, um das gesuchte specifische Gewicht auf Luft als Einheit bezogen zu erhalten.

Die Methode beruht, wie sich aus Vorstehendem ergiebt, erstens auf der leichten Herstellung von Glasgefässen, welche bis auf Hundertel eines Cubikcentimeters in ihrem Rauminhalte übereinstimmen und deren Glasmasse dabei bis auf Bruchtheile eines Milligrammes ein und dasselbe Gewicht hat; zweitens auf der Anwendung eines unveränderlichen, vollkommen luftdichten Verschlusses von so einfacher Einrichtung, dass es möglich wird, ein und dasselbe ein- für allemal gewogene Gefäss beliebig oft zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Gasen sowohl als von Dämpfen benutzen zu können; und drittens endlich auf der Beschaffung eines einfachen Mittels, um in einem verhältnissmässig grossen Luftbade beliebige, fast völlig constante Temperaturen für eine lange Zeitdauer herzustellen.

Zur Anfertigung der Gefässe von gleicher Glasmasse und gleichem Rauminhalte schmilzt man eine Anzahl mit dem Schreibdiamanten numerirter grosser Glasröhren*) von ungefähr 30 Millimeter Durchmesser und 1·3 Millimeter Wandstärke an einem Ende zu einer gleichförmigen Wölbung zu und füllt dieselben mittelst einer guten Bürette mit gleichen, etwa 200 bis 300 Cubikcentimeter betragenden Raumtheilen Wasser an. Ist der Wasserstand mit einem Kreidestrich bezeichnet, so zieht man die wieder entleerten und getrockneten Röhren nach dem Augenmasse in gleichen Entfernungen über dem Kreidestrich zu feinen, im Glase etwas verdickten, nicht ganz ein Millimeter weiten und ungefähr 100 Millimeter langen Spitzen aus, deren Enden man mit einem Diamanten scharf abscheidet und dann glatt schmilzt. Fig. 43** (S. 167) stellt ein so hergerichtetes Glasgefäss dar.

*) Langhalsige cylindrische Glasflaschen von etwa 300 Cubikcentimeter Inhalt sind solchen Röhren noch vorzuziehen.

Um fünf solcher Gefässe I., II., III., IV., V. von gleichem Rauminhalt und gleichem Gewichte herzustellen, füllt man dieselben, nachdem sie leer gewogen sind, mit Wasser an, welches man aus einem Trichter mit capillarem Stiel in dieselben fliessen lässt, und wiegt abermals; die gefundene in Grammen ausgedrückte Gewichtsdifferenz giebt den Rauminhalt der einzelnen Gefässe in Cubikcentimetern, z. B.

$$\begin{array}{rl} \text{I.} \ldots\ldots & V_1 = 178{\cdot}2293 \\ \text{II.} \ldots\ldots & V_2 = 178{\cdot}5632 \\ \text{III.} \ldots\ldots & V_3 = 176{\cdot}8277 \\ \text{IV.} \ldots\ldots & V_4 = 176{\cdot}6242 \\ \text{V.} \ldots\ldots & V_5 = 179{\cdot}3475. \end{array}$$

Das Gefäss IV. hat den kleinsten Rauminhalt; damit die übrigen genau denselben Inhalt erhalten, müssen sie verkleinert werden, und zwar das Gefäss

$$\begin{array}{rl} \text{I. um} & V_1 - V_4 = 1{\cdot}6051 \\ \text{II. „} & V_2 - V_4 = 1{\cdot}9390 \\ \text{III. „} & V_3 - V_4 = 0{\cdot}2035 \\ \text{V. „} & V_5 - V_4 = 2{\cdot}7233. \end{array}$$

Diese Verkleinerung geschieht auf folgende Weise: Man zieht einen Glasstab zu massiven Fäden von einer solchen Dicke aus, dass dieselben noch durch die capillaren Spitzen in die Glasgefässe geschoben werden können. Ist $s = 2{\cdot}5424$ das specifische Gewicht des Glases, aus welchem diese Fäden bestehen, so hat man nur von diesen in nahezu gleich lange Stücke zerschnittenen und an den Enden rund geschmolzenen Fäden die Gewichte

$$\begin{array}{l} s\,(V_1 - V_4) = 4{\cdot}0808 \\ s\,(V_2 - V_4) = 4{\cdot}9297 \\ s\,(V_3 - V_4) = 0{\cdot}5174 \\ s\,(V_5 - V_4) = 6{\cdot}9238 \end{array}$$

abzuwägen und dieselben in die betreffenden Gefässe fallen zu lassen, um bei allen den Hohlraum genau 176·6242 Cubikcentimeter gross zu erhalten.

Nachdem der ersten Bedingung auf diese Weise Genüge geleistet, sind nun noch die Gefässe gleich schwer zu machen. Es seien die Gewichte der mit den Glasfäden versehenen einzelnen Gefässe der Reihe nach:

I. . . .	59·9045	Gramm	$= G_1$
II. . . .	62·1735	„	$= G_2$
III. . . .	56·9447	„	$= G_3$
IV. . . .	55·3758	„	$= G_4$
V. . . .	58·5963	„	$= G_5$.

Das Gewicht des Gefässes II., 62·1735, ist das grösste; um den übrigen vier Gefässen genau dasselbe Gewicht zu geben, hat man ihnen folgende Gewichte hinzuzufügen, nämlich dem Gefässe

I. das Gewicht	$G_2 - G_1$	$= 2{\cdot}2690$	Gramm
III. „ „	$G_2 - G_3$	$= 5{\cdot}2288$	„
IV. „ „	$G_2 - G_4$	$= 6{\cdot}7977$	„
V. „ „	$G_2 - G_5$	$= 3{\cdot}5772$	„

Diese den betreffenden Gefässen zuzulegenden Gewichte fertigt man aus einem Glasstabe, von dessen vor der Lampe fein ausgezogenen Spitzen man so lange etwas abbricht oder in einer kleinen Lampenflamme wieder anschmilzt, bis sie genau das verlangte Gewicht haben, worauf man sie an ihren Spitzen zu kleinen Knöpfen zusammenfallen lässt, und mit den Nummern der zugehörigen Gefässe mittelst eines Schreibdiamanten versieht. Wo immer im Folgenden von einem dieser justirten Gefässe die Rede ist, wird das ihm zukommende Glasgewicht als zu demselben gehörig vorausgesetzt. Jedes der fünf Gefässe wiegt also jetzt 62·1735 Gramm und fasst 176·6242 Cubikcenti-

meter. Um die höchste Genauigkeit zu erreichen, bestimmt man auf das Sorgfältigste die Gewichtsdifferenz sämmtlicher fünf Gefässe. Dies geschieht auf folgende Weise.

Das Gefäss I. wird auf die rechte Wagschale, das Gefäss V. auf die linke Schale gelegt und die Gleichgewichtslage der Wage bestimmt. V wird darauf durch jedes der übrigen Gefässe der Reihe nach ersetzt und die sich dabei ergebenden Gewichtsdifferenzen bestimmt. Bezeichnet man das unbekannte Gewicht des Gefässes V mit T_V, die gefundenen successiven Differenzen mit Δ_{II}, Δ_{III}, Δ_{IV}, und die Gewichte der Gefässe entsprechend mit G_{II}, G_{III}, G_{IV}, so ergiebt sich:

$$\begin{aligned} G_{II} &= T_V + \Delta_{II} \\ G_{III} &= T_V + \Delta_{III} \\ G_{IV} &= T_V + \Delta_{IV} \\ G_V &= T_V. \end{aligned}$$

Um Δ, welches selten mehr als Bruchtheile eines Milligrammes beträgt, zu bestimmen, wartet man am Besten die Gleichgewichtslage des Wagebalkens nicht ab, sondern berechnet den derselben entsprechenden Ausschlag der Zunge aus einer Anzahl beobachteter Schwingungen. Vor der Wägung werden sämmtliche Gefässe durch Aussaugen mittelst eines hohlen feinen Glasfadens mit der Luft, worin die Wägung geschah, gefüllt, mit einem Leinentuch abgewischt, rasch durch die Flamme einer nichtleuchtenden Lampe gezogen, um sie von jeder etwa anhaftenden Elektricität zu befreien, und die Wägung selbst erst nach Verlauf von ungefähr $^3/_4$ Stunden ausgeführt, wobei stets das Gefäss I. als Tara auf der rechten Wagschale liegen bleibt.

Die Abweichungen der nach unten gekehrten Zunge der Wage von der verticalen Stellung wurden als positiv

gerechnet, wenn sie nach der Linken des Beobachters, als negativ, wenn sie nach der Rechten desselben stattfanden. Bezeichnen a_1, a_2, a_3 . . . die in dieser Weise gerechneten, bei den Schwingungen des Wagebalkens aufeinander folgenden Maxima und Minima jener Abweichung, und n die Anzahl der Schwingungen, so giebt

$$r = \frac{1}{n}\left(\frac{a_1 + a_2}{2} + \frac{a_2 + a_3}{2} + \ldots \frac{a_n + a_{n+1}}{2}\right)$$

den Stand der Zunge für die Ruhelage des Wagebalkens an. Bei allen Wägungen wurden sieben Schwingungen mit dem Fernrohr beobachtet und die Ablesungen derselben erst begonnen, wenn das Maximum der Abweichung der Zunge zwischen + 5 und + 6 fiel, wie man aus folgendem Beispiel ersieht:

+ 5·9	
	+ 0·75
− 4·4	
	+ 0·45
+ 5·3	
	+ 0·70
− 3·9	
	+ 0·45
+ 4·8	
	+ 0·70
− 3·4	
	+ 0·50
+ 4·4	

$$r = \frac{3{\cdot}55}{6} = + 0{\cdot}592.$$

Aus der Regelmässigkeit der Differenzen in der zweiten Verticalcolumne lässt sich die Genauigkeit der einzelnen Wägungen beurtheilen, indem sich alle Fehler, die durch Bodenerschütterung, Luftzug, ungleiche Erwärmung der Wage u. s. w. herbeigeführt werden, sogleich als Unregelmässigkeiten in den Schwingungsdifferenzen zu erkennen geben. Eine wesentliche Bedingung für die Schärfe der Wägungen ist es, dieselben nach einem System auszuführen, bei welchem alle Veränderungen der Wage, die

nicht innerhalb zweier kurz auf einander folgender Wägungen eintreten, auf das Resultat keinen Einfluss ausüben können. Bezeichnet man mit r_2, r_3, r_4, r_5 den jedesmaligen, aus den Schwingungsbeobachtungen berechneten Stand der Zunge in der Ruhelage der Wage, bei successiver Belastung der linken Schale mit den Gefässen II., III., IV., V., unter Benutzung des Gefässes I. als Tara auf der rechten Schale, und nimmt man ein r — bei den vorliegenden Wägungen r_5 — als Punkt an, von welchem aus die Ausschläge gerechnet werden, so sind:

$$r_2 - r_5, \quad r_3 - r_5, \quad r_4 - r_5$$

die Ausschläge in Scalentheilen, welche die betreffenden Gefässe bei Ruhelage des Balkens hervorbringen. Hat man ein- für allemal das Gewicht δ bestimmt, welches bei Belastung mit einem der Gefässe einem Ausschlage von einem Scalentheile entspricht, so erhält man die Gewichtsdifferenzen Δ, welche die einzelnen Gefässe mit dem Gefässe V zeigen, aus der Gleichung:

$$\Delta = \delta\ (r_n - r_5).$$

Drei zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Wägungen gaben für δ:

0·00079 Gramm
0·00071 „
0·00073 „

im Mittel 0·00074 Gramm,

und als Gewichtsunterschiede zwischen V. und II., III., IV.:

+ 0·00005	— 0·00031	— 0·00060
+ 0·00000	— 0·00026	— 0·00070
— 0·00005	— 0·00032	— 0·00074

$0{\cdot}00000 = \Delta_{II} \quad -0{\cdot}00030 = \Delta_{III} \quad -0{\cdot}00068 = \Delta_{IV}.$

Zum luftdichten Verschliessen der Gefässe benutzt man gegen 50 Millimeter lange, etwa 5 Millimeter weite, nach ihrer Mitte hin sich allmälig etwas verengende Glasröhren, Fig. 42 $\alpha\alpha$, deren innere Wandungen mit nicht vulkanisirtem Kautschuk ausgefüttert sind und deren Enden mit dem aus einem Glasstab vor der Lampe angefertigten Glasstöpselchen δ verschlossen werden. Die Ausfütterung mit Kautschuk geschieht auf folgende Weise: Man bindet einen Faden von starkem Sattlerzwirn an das Ende einer Kautschukröhre ohne Naht, die ziemlich stark im Fleisch und etwas dicker als die Glasröhre sein muss, welche damit ausgefüttert werden soll. Nachdem die über die Anknüpfung des Fadens hervorragende Kautschukmasse mit der Scheere so viel als möglich entfernt ist, werden die Glasröhren auf den Faden gereiht. Zieht man den letzteren stark an, so verlängert sich das an einem Ende festgehaltene Kautschukrohr um das Vier- bis Sechsfache und wird dabei so dünn, dass man die Glasröhren bequem in angemessenen Entfernungen von einander daraufreihen kann. Lässt man jetzt die ausgedehnte Röhre ihre ursprüngliche Gestalt wieder annehmen, so presst sie sich mit solcher Gewalt in die Glasröhren ein, dass sich, wo die Glaswand das Kautschuk berührt, ein optischer Contact bildet. Diese allseitig von einer Glaswand umschlossenen Kautschukröhren ändern ihr Gewicht an der Luft fast gar nicht und geben, wenn man das eine Ende derselben mit dem Glasstöpsel verschliesst und in das andere die ausgezogene Spitze von Glasgefässen steckt, einen hermetischen Ver-

Fig. 42.

schluss, der sich jederzeit wieder leicht öffnen lässt*). Da diese Kautschukverschlüsse mitgewogen werden, so muss ihr Gewicht ebenfalls gleich gemacht werden. Man versieht dieselben mit den ihren Gefässen zugehörigen Nummern und bewirkt ihre Justirung auf folgende Weise. Hat man z. B. fünf solcher Verschlüsse I_k, II_k, III_k, IV_k, V_k von ungefähr gleichen Dimensionen hergerichtet, so lässt man die zugehörigen, aus massiven Glasstäben gefertigten Stöpselchen, Fig. 42 δ, nicht in einen Knopf zum Anfassen, sondern in einen langen ausgezogenen Glasfaden endigen. Durch Abbrechen und Wiederanschmelzen des Glasfadens lassen sich dann die Verschlüsse mit ihren Stöpseln leicht von nahezu gleichem Gewicht erhalten. Verschluss I_k wird nun auf die rechte Schale als Tara und Verschluss V_k auf die linke Schale gelegt, die Gleichgewichtslage der Wage durch Schwingungen beobachtet und die Gewichtsdifferenzen, welche II_k, III_k, IV_k mit V_k zeigen, wie es oben in Beziehung auf die Gefässe geschah, genau bestimmt. Ist T_5 das unbekannte Gewicht von V_k und Δ_2, Δ_3 . . . der Gewichtsunterschied zwischen V_k und den einzelnen Verschlüssen, so ergiebt sich für das Gewicht g derselben:

$$II_k \ldots g_2 = T_5 + \Delta_2$$
$$III_k \ldots g_3 = T_5 + \Delta_3$$
$$IV_k \ldots g_4 = T_5 + \Delta_4.$$

*) Vor den gewöhnlich benutzten Kautschukröhren verdienen diese ausgefütterten Glashülsen fast in allen Fällen den Vorzug. Sie lassen sich auch vortrefflich als Hähne benutzen, wenn man in die Kautschukröhre vor dem Einziehen in die Glashülse ein seitliches Loch mit der Scheere ausschneidet. Steckt man eine am Ende verschlossene Glasröhre mit seitlich eingefeilter Oeffnung in eine solche Kautschukhülse, so kann man diese Oeffnung durch Drehung der Hülse um ihre Achse an der Kautschukwand verschliessen, oder durch die ausgeschnittene Stelle des Kautschuks mit dem Canal der Hülse communiciren lassen.

Die auf diese Weise ausgeführten Wägungen ergaben:

— 0·00059	— 0·00060	— 0·00041
— 0·00062	— 0·00046	— 0·00043
— 0·00070	— 0·00055	— 0·00053
— 0·00040	— 0·00043	— 0·00033
im Mittel — 0·00058 = Δ_2	— 0·00051 = Δ_3	— 0·00043 = Δ_4.

Unter den justirten Gefässen findet sich stets eins, hier das Gefäss *IV*, welches gar keine Glasfäden enthält. Dasselbe dient zur Aufnahme der Gase oder Dämpfe, deren specifisches Gewicht bestimmt werden soll.

Das Gefäss, welches die wenigsten Glasfäden enthält, hier *III*, dient zur Aufnahme der trockenen atmosphärischen Luft, mit der das Gas oder der Dampf verglichen werden soll.

Das Gefäss *V*, welches die meisten Glasfäden enthält, wird mittelst einer Quecksilberluftpumpe völlig von Luft befreit und dann zugeschmolzen.

Das Gefäss *II* wird mit der darin befindlichen Luft von beliebiger Beschaffenheit zugeschmolzen und dient bei allen Wägungen als Tara auf der rechten Schale. Um bei allen späteren Wägungen stets nur eine und dieselbe Wagschale zum Auflegen der Gewichte benutzen zu können, ist es noch zweckmässiger, auch diese Tara erst luftleer zu machen und dann zuzuschmelzen.

Das Gefäss *I* endlich wird in Reserve zurückgelegt, um mit Hülfe desselben jederzeit ein neues Gefäss herstellen zu können, wenn eins der alten zerbrochen oder unbrauchbar wird.

Denken wir uns *IV* mit dem zu untersuchenden Gase oder Dampfe, *III* mit trockener atmosphärischer Luft angefüllt und beide unter einem und demselben unbekannten Drucke und bei ein und derselben unbekannten Temperatur mit ihren Kautschukhülsen verschlossen, so ist die Ge-

wichtsdifferenz, welche zwischen dem luftleeren Gefässe V und dem mit Gas oder Dampf gefüllten IV besteht, dividirt durch den Gewichtsunterschied, welchen dasselbe luftleere Gefäss V und das mit trockener atmosphärischer Luft gefüllte Gefäss III zeigt, das gesuchte, auf Luft als Einheit bezogene specifische Gewicht.

Es ist zweckmässig, um sich vor Verwechslungen und Rechnungsfehlern möglichst sicher zu stellen, alle Wägungen nach ein und demselben Schema auszuführen. Jede einzelne Wägung setzt sich aus drei Elementen zusammen:

1) dem Auflegen der Gewichte p zur Auswägung bis auf Centigramme;

2) der Einstellung des Milligrammhakens auf den Theilstrich m zur Auswägung bis auf Milligramme;

3) den Schwingungsbeobachtungen δr zur Auswägung bis auf Zehntel-Milligramme.

Es seien, während II_k sammt II als Tara auf der rechten Wageschale, IV_k sammt IV mit dem darin befindlichen Gase oder Dampfe vom Gewichte P_g auf der linken liegt, die gefundenen Werthe der drei Wägungselemente p_l, m_g, δr_g, wo p_l negativ ist, wenn das Gewicht auf die rechte Schale gelegt wird, positiv dagegen, wenn es auf der linken liegt, m für den rechten Arm des Wagebalkens negativ, für den linken positiv zu nehmen ist und die Ausschläge der vertical herabreichenden Zunge nach links positiv und nach rechts negativ zu setzen sind. Man hat dann für das auf den Nullpunkt der Scale bezogene Gewicht G der Belastung:

$$G = T_V + \Delta_{IV} + T_5 + \Delta_4 + p_l + m_g + \delta r_g + P_g.$$

Werden jetzt IV_k sammt IV durch das luftleere Gefäss V sammt V_k ersetzt und die drei neuen Wägungselemente p_g, m_V und δr_V für die der vorigen gleiche Belastung G abermals bestimmt, so hat man, wenn bei dieser

zweiten Wägung, wie es am Bequemsten ist, p_t auf der Wage liegen bleibt:

$$G = T_V + T_5 + p_t + m_V + \delta r_V + p_g,$$

und mithin durch Subtraction beider Gleichungen das Gewicht P_g des in dem gewogenen Gefässe *IV* enthaltenen Gases oder Dampfes:

$$P_g = p_g + m_V - m_g + \delta r_V - \delta r_g - \Delta_{IV} - \Delta_4.$$

Ganz auf gleiche Weise findet man das Gewicht P_1 der in dem Gefässe *III* bei gleicher Temperatur und gleichem Druck eingeschlossenen trockenen von Kohlensäure befreiten atmosphärischen Luft:

$$P_1 = p_1 + m_V - m_1 + \delta r_V - \delta r_1 - \Delta_{III} - \Delta_3.$$

Da nun die Gewichte gleicher Volumina von Dämpfen und Gasen bei hinlänglicher Entfernung von ihrem Condensationspunkte, beide von ein und derselben beliebigen Temperatur und von ein und demselben beliebigen Drucke, sich wie ihre Dichtigkeiten bei 0° C. und 0·76 m Druck verhalten, so ergiebt sich das gesuchte specifische Gewicht S des Gases oder Dampfes aus der Gleichung:

$$S = \frac{P_g}{P_1}.$$

Ist man nicht im Besitze der Mittel, das Gefäss V vollständig luftleer zu machen, so berechnet man aus dem Volumen desselben, der Temperatur und dem Manometerstande der Luftpumpe beim Zuschmelzen das Gewicht λ des nicht fortgeschafften Luftrückstandes. Die vollständige Gleichung wird dann:

$$S = \frac{p_g + m_V - m_g + \delta r_V - \delta r_g - \Delta_{IV} - \Delta_4 + \lambda}{p_1 + m_V - m_1 + \delta r_V - \delta r_1 - \Delta_{III} - \Delta_3 + \lambda}.$$

Beim Zuschmelzen des 176·6 Cubikcentimeter fassenden Gefässes V betrug die Temperatur 18° C. und der

Stand des Manometers 0·0030 m Quecksilberdruck. Daher ist:

$$\lambda = 0{\cdot}00085 \text{ Gramm.}$$

Da nur die Kautschukhülsen der Gefässe *III* und *IV* erneuert zu werden brauchen, die Hülsen I_k und V_k der Gefässe *I* und *V* aber bei der Wägung nur die Rolle von Gewichten spielen, so ist es zweckmässig, diese Hülsen I_k und V_k gleich anfangs durch Glasgewichte zu ersetzen, die unveränderlicher sind und mit Hülfe deren man jederzeit das Gewicht der neu angefertigten Stöpsel III_k und IV_k wieder bestimmen kann. Es ist überhaupt gerathen, die Hülsen III_k und IV_k, wenn deren Kautschuk mit trockenen Gasen oder Dämpfen während eines Versuches in Berührung gekommen ist, vor jedem neuen Versuch zu wägen und erforderlichen Falls mit einer neuen Kautschukfütterung zu versehen.

Der Thermostat, in welchem die Gefässe mit trockener atmosphärischer Luft und mit Gas oder Dampf auf ein und dieselbe constante Temperatur erhitzt werden, ist Fig. 43 abgebildet. *A* ist ein 40 Centimeter langer, unten geschlossener, als Luftbad dienender Cylinder von Kupferblech, dessen Querschnitt eine Ellipse darstellt, mit einer horizontalen grossen Axe von 8 Centimeter und einer kleinen von 5·5 Centimeter. Von demselben gehen an sieben Stellen in gleich weiten Entfernungen von einander je zwei 7 bis 8 Millimeter dicke eingeniethete und mit Schlagloth angelöthete Kupferdrähte aus, welche so durch die Lampenschornsteine geführt sind, dass sie die verticale Axe des Flammenkegels der nicht leuchtenden Lampe rechtwinkelig in einer Höhe durchsetzen, wo die Temperatur am höchsten und gleichförmigsten ist. Durch diese Vorrichtung wird bewirkt, dass die dem Kupfergefäss durch Leitung zugeführte Wärmemenge innerhalb gewisser Grenzen von der

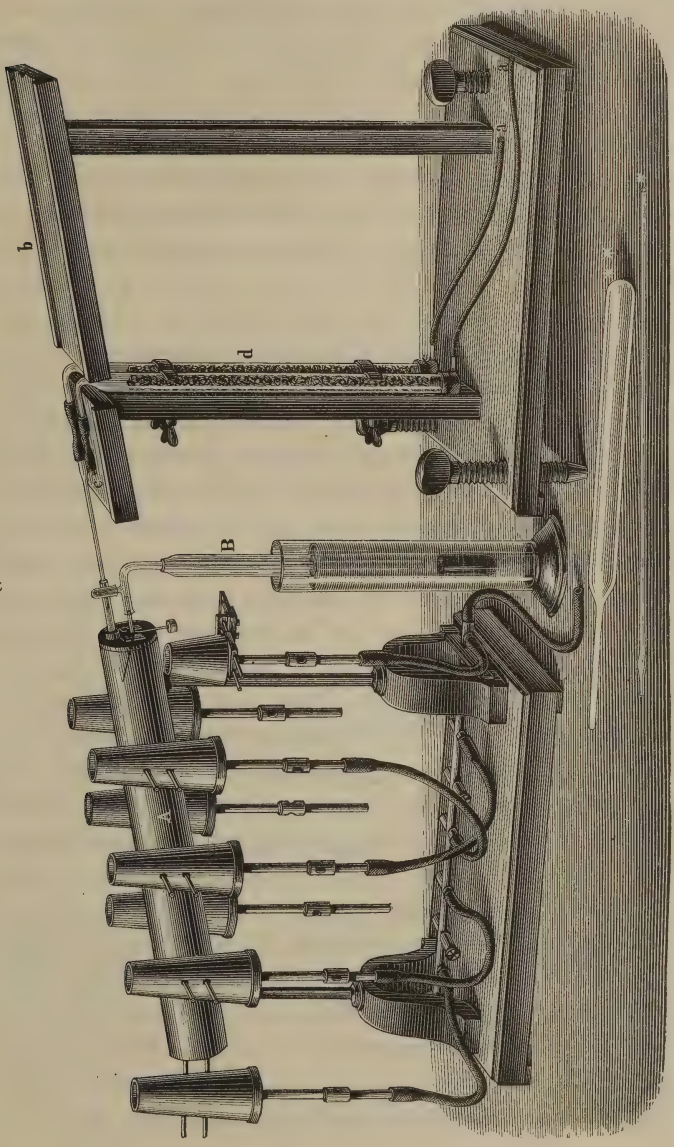


Fig. 43.

Höhe der Flammen fast ganz unabhängig ist und fast nur von dem Abstande derselben von dem Kupfergefässe bedingt wird. Um die Ungleichheiten in der Vertheilung der auf diese Weise zugeführten Wärmemenge fortzuschaffen, ist im Kupfergefäss ein zweites, etwas kleineres, gleich geformtes, ebenfalls unten geschlossenes, mit dem äusseren fest verbundenes so angebracht, dass beide durch eine dünne Luftschicht von einander getrennt sind. Die Ungleichheiten in der Erhitzung der äusseren Kupferhülle werden in dieser Luftschicht durch Strahlung so vollständig ausgeglichen, dass man bei richtiger Einstellung der Lampen innerhalb der inneren Kupferhülle eine gleichförmige Temperatur erhält, welche während sehr langer Zeitdauer von dem Augenblick an auf fast ganz gleicher Höhe fixirt bleibt, wo das Gleichgewicht zwischen der von den Drähten zufliessenden und der durch die Luft abgeführten Wärme eingetreten ist. Um noch constantere, besonders sehr hohe Temperaturen zu erzeugen, umgiebt man das Luftbad *A* noch mit einer durch eine Luftschicht von demselben getrennten Kapsel von Eisenblech, welche, um sie bequem anlegen und abnehmen zu können, aus zwei Hälften zusammengesetzt ist. Zur Erhitzung weiter kurzer Glasgefässe wendet man ein entsprechend weiteres und kürzeres Luftbad von sonst ganz gleicher Einrichtung an. Beide Kupfergefässe sind vorn durch Deckel verschliessbar, die mit drei correspondirenden Löchern versehen sind, durch welche die Spitzen der zu erhitzenden Glasgefässe und nöthigen Falls auch ein Thermometer hindurchgeführt werden kann. Um möglichst constante Temperaturen zu erhalten, muss der Apparat sorgfältig vor Luftzug und anderen abkühlenden oder erhitzenden Einflüssen bewahrt und die Flammenhöhe bei bedeutenden Aenderungen des Gasdrucks mittelst des Gashahnes oder durch einen Regulator nahezu gleich er-

halten werden. Beträgt der Gasdruck nur 6 bis 7 Linien Wasserhöhe, wie ihn die Gasbereitungsanstalten während des Tages gewöhnlich einzuhalten pflegen, so darf die Bleiröhre, welche dem Apparate das Gas aus dem Hauptrohr zuführt, kaum weniger als einen Zoll Durchmesser haben, damit die Flammen eine solche Höhe erreichen, dass die Zuleitungsdrähte noch im mittleren Theile des Flammenkegels liegen und nicht etwa nur durch die Flammenspitze erhitzt werden.

Die Flammen können in drei gleich weit von einander abliegenden, auf den Zuleitungsdrähten durch Kerben bezeichneten Abständen vom Kupfergefäss eingestellt werden. Diesen drei Abständen entsprechen bei dem im Folgenden benutzten Apparate die Temperaturen 123·6°, 144·6° und 176° C. Versieht man die Zuleitungsdrähte mit einer zweiten Reihe von Flammen, so steigt die Temperatur auf 210° C. Bringt man eine grössere Zahl von Zuleitungsdrähten an, so lassen sich leicht constante Temperaturen über 300° C. herstellen *).

Bemerkt man, dass die Temperatur um 0·1° bis 0·2° zu variiren beginnt, so genügt es schon, eine der Lampen ein wenig zu verschieben, um die Temperatur wiederherzustellen, wie man es aus den folgenden Beobachtungen**) sieht, bei denen weder der Gashahn verändert, noch ein besonderer Regulator benutzt wurde.

---

*) Ich bediene mich fast immer bei chemischen Operationen, die eine constante Temperatur erfordern, solcher Thermostaten mit seitlicher Wärmezuleitung in den verschiedensten, den Umständen angepassten Formen.

**) Die Zeitpunkte, wo eine kleine Verrückung einer Lampe nöthig wurde, sind mit einem Sternchen bezeichnet.

Erste Einstellung:		Zweite Einstellung:	
8^h 0′	7·0° C.	10^h 0′	143·0° C.
5	55·0	5	144·6
10	93·8	10*	144·9
15	111·8	15	144·7
20	119·6	20	144·4
25	122·2	25	144·1
30	123·1	30	144·5
35	123·3	35	144·5
40*	123·4	40	144·4
45	123·3	45	144·4
50	123·2	50	144·4
55	123·2	55	144·3
9^h 0*	123·4	11^h 0	144·3.
5	123·2		
10	123·2		
15	123·2		
20*	123·4		
25	123·5		
30	123·2.		

Die Füllung der im Thermostaten befindlichen Gefässe geschieht auf verschiedene Weise, je nachdem es sich um Gase oder Dämpfe handelt. Bei dem Einfüllen von Gasen verfährt man folgendermassen.

Die Gefässe *III* und *IV*, welche das Gas und die trockene atmosphärische Luft aufnehmen sollen, werden in den Thermostaten gebracht, wo sie auf einem Drahtgestell ruhend, überall und gleichförmig von einer Luftschicht umgeben sind. Man verschliesst den Thermostaten mit seinen Deckeln und verstopft die Löcher, aus denen die capillaren Röhren der Gefässe hervorragen, mit Stöpseln von Kork oder Kreide, die durchbohrt und der Länge nach in zwei auf einander passende Hälften durchschnitten sind.

Durch das dritte obere, in ähnlicher Weise verschlossene Loch des inneren und äusseren Deckels wird ein Thermometer eingeführt, um den Zeitpunkt beobachten zu können, wo die Temperatur stationär geworden ist. Die atmosphärische Luft und das zu untersuchende Gas werden in die Kautschukschläuche *aa* (Fig. 44 a. f. S.) geleitet und treten, nachdem sie in den Chlorcalciumröhren *d* getrocknet sind, aus den Kautschukhülsen *c* aus. Man leitet sie von da mittelst eines in die Hülse *c* luftdicht eingesteckten capillaren Glasfadens (Fig. 44*, S. 172) durch die etwas weiteren capillaren Hälse der Glasgefässe bis auf den Boden der letzteren. Um diess sicher und bequem ausführen zu können, legt man den Glasfaden auf das in gleicher Neigung mit dem Thermostaten eingestellte Brett *b*, lässt ihn in das Gefäss hinabgleiten und verbindet ihn dann durch einfaches Einstecken in die Kautschukhülse *c* mit dem Trockenrohr *d*, was bei der Biegsamkeit des Glasfadens sehr bequem zu bewerkstelligen ist. Ist die atmosphärische Luft durch die getrockneten Gase völlig aus den Gefässen verdrängt, so zieht man den Glasfaden in ähnlicher Weise wieder heraus. Geschieht dies langsam, so fliesst bei specifisch schwereren Gasen so viel von dem im oberen erweiterten Theile des Glasfadens befindlichen Gase aus seiner unteren Oeffnung aus, als dem Volumen des hervorgezogenen Glasfadens entspricht. Aber selbst wenn dies nicht der Fall wäre, würde immer noch ein merklicher Fehler nicht zu befürchten sein, da das Volumen des Glasgefässes gegen 176 Cubikcentimeter, das des Glasfadens, um welches diese 176 Cubikcentimeter verkleinert werden würden, nur 0·09 Cubikcentimeter beträgt, der begangene Fehler also nicht mehr als ungefähr $^5/_{10000}$ des Gesammtvolumens ausmacht.

Handelt es sich um Dampfdichtebestimmungen, so

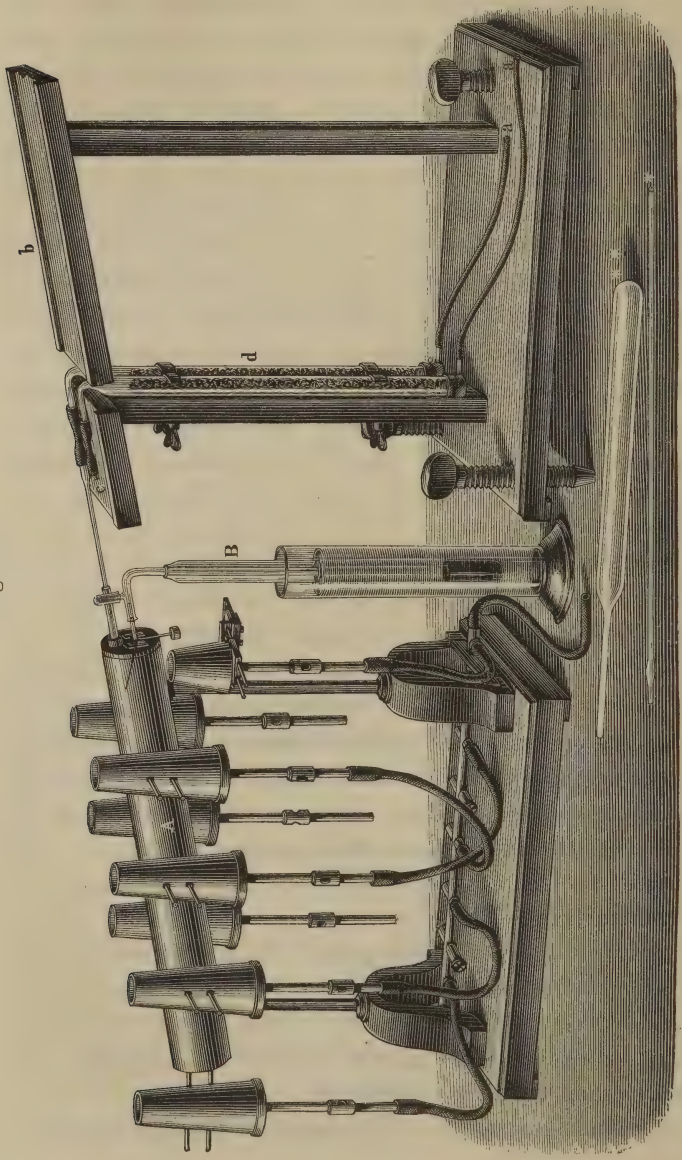
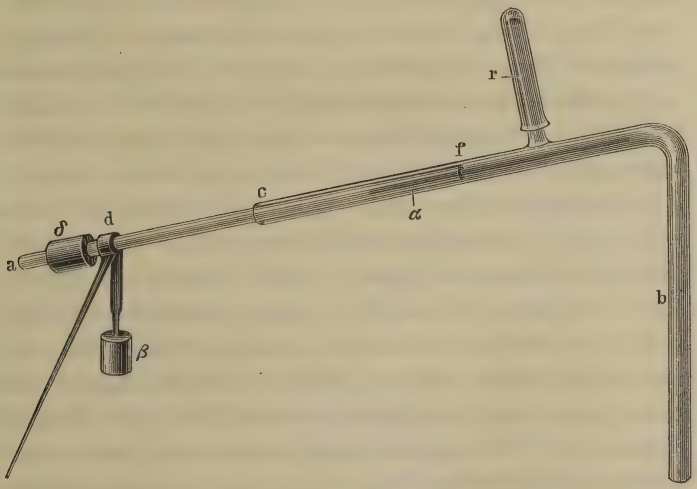


Fig. 44.

wird die trockene atmosphärische Luft auf die eben angegebene Weise in das betreffende Gefäss geleitet, die zur Dampfbildung bestimmte Flüssigkeit in das für die Dampfwägung bestimmte Gefäss mittelst eines Trichters mit capillarem Stiel eingefüllt und das Gefäss in den Thermostaten gebracht. Man versieht jetzt das aus dem Kork des Thermostaten hervorragende Capillarrohr des Dampfgefässes mit der Fig. 44 *B* abgebildeten Vorrichtung,

Fig. 45.



welche dazu bestimmt ist, sowohl die verdampfte Flüssigkeit ohne Verlust wiederzugewinnen, als auch während und nach der Verdampfung einen Selbstverschluss der Capillarröhre zu bewirken, der den dampferfüllten Hohlraum des Gefässes von der äusseren atmosphärischen Luft dampfdicht absperrt. Fig. 45 zeigt diese Einrichtung in ihren Einzelnheiten: *α* ist ein dicker, die Capillarröhre des Dampfgefässes nicht ganz ausfüllender Platindraht; *b* ein

über Draht und Capillare geschobenes, auf beiden Seiten offenes Rohr zur Abführung der Dämpfe. Der bei *f* zwischen Glaswand und Draht hervordringende Dampfstrahl bewirkt, indem er sich in die weitere Röhre *b* ausbreitet, eine Aspiration an der Röhrenmündung *c*, wodurch ein Herabfliessen und Abtropfen condensirter Flüssigkeit durch das etwas abwärts gerichtete offene Ende *c* vollständig verhindert wird; ist die Flüssigkeit, deren Dampfdichte bestimmt werden soll, so flüchtig, dass ihre Condensation bei *f* nur schwierig erfolgt, so tropft man von Zeit zu Zeit eine kleine Menge derselben in das mit einer Glaskappe versehene kleine Röhrchen *r*, um den Flüssigkeitsfaden bei *f* andauernd zu erhalten; *d* ist ein dicht vor dem Kork befindlicher, plattgeschlagener und der Glasoberfläche angepasster Kupferdraht, der durch das kleine Gewicht β horizontal gehalten wird. Man erhitzt denselben durch die an dem Thermostaten (Fig. 44) seitlich angebrachte verschiebbare Lampe gerade so stark, dass er, bei *d* mit einem Tröpfchen der zu dem Versuch dienenden Flüssigkeit befeuchtet, ein zischendes Geräusch verursacht. Es wird durch diesen erhitzten Draht verhindert, dass in und hinter dem vom Kork umschlossenen Theile des Dampfgefässes sich Flüssigkeitstropfen condensiren, welche das Ergebniss des Versuchs völlig illusorisch machen würden. Die Dämpfe der im Thermostaten kochenden Flüssigkeit gehen durch die Röhre *b* in die Fig. 44 *B* abgebildete Kühlvorlage. Sie condensiren sich in Folge der Wärmeausstrahlung des Platindrahtes α bei *f* zu einer kleinen, von den Dämpfen durchströmten Flüssigkeitsschicht, die den Luftzutritt in das Dampfgefäss verhindert. Kommt die Verdampfung ihrem Ende nahe, so wird die kleine Flüssigkeitsschicht von immer langsamer auftretenden Dampfblasen durchströmt; nach Beendigung der Verdampfung

hören die Dampfblasen ganz auf; die Flüssigkeitsschicht zieht sich zwischen Glaswandung und Platindraht in die Capillare des Dampfgefässes und bildet einen Flüssigkeitsfaden, der als dampfdichter Verschluss wirkt. Es ist nicht zu befürchten, dass dieser Flüssigkeitsfaden durch die Ausdehnung des vom Kochpunkt der Flüssigkeit bis zur Temperatur des Thermostaten erhitzten Dampfes vorgeschoben und zerstört wird, denn aller Dampf, der aus dem Dampfgefäss in die Capillarröhre tritt, wird in dem erkalteten Theile derselben zwischen *c* und *d* condensirt und bewirkt nur eine Verlängerung des absperrenden Fadens. Auf der anderen Seite kann der Faden eben so wenig bei eintretender Abkühlung des Dampfes bis in oder hinter den Kork *δ* zurückgesogen werden, da er sich der erhitzten Stelle *d* weder nähern, noch dieselbe passiren kann, ohne selbst die Dampfmenge zu erzeugen, welche ihn in seine ursprüngliche Lage zurückversetzt. Wird der Faden bei der sich allmälig steigernden Temperatur dennoch vorgeschoben, so darf man daraus mit Sicherheit schliessen, dass der Dampf mit einem permanenten Gase verunreinigt ist, das entweder von etwas im Dampfgefäss zurückgebliebener atmosphärischer Luft, oder von einer Zersetzung des Dampfes in permanente Gase herrühren kann. Die Temperatur, welche von einem Dampfe ohne bleibende Zersetzung desselben nicht mehr vertragen wird, giebt sich durch dieses Merkmal sogleich zu erkennen.

Der beschriebene Dampfverschluss macht die Bestimmung von Dampfdichten zu einer sehr bequemen und sicheren Operation. Man hat einfach nur das mit der betreffenden Flüssigkeit versehene Gefäss neben das von trockener Luft durchströmte Gefäss in den Thermostaten zu bringen, den Apparat bis zur Bildung des Flüssigkeitsfadens ohne Aufsicht sich selbst zu überlassen, dann auf

das mit trockener atmosphärischer Luft gefüllte Gefäss ein Chlorcalciumröhrchen zu stecken, den Apparat abermals anderthalb Stunden sich selbst zu überlassen und endlich die Kautschukhülsen aufzusetzen, nachdem man zuvor die Röhre *b* und den Platindraht *α* entfernt und den Flüssigkeitsfaden zwischen *c* und *d* mit einem Lampenflämmchen möglichst rasch und vollständig ausgetrieben hat. Die Gefässe sind dann nur noch abzuwischen, durch die Flamme zu ziehen, zwei Stunden erkalten zu lassen, und die beiden Gewichtsdifferenzen derselben mit dem luftleeren Gefäss auf einer guten Wage zu bestimmen.

Die beschriebene Methode hat das Eigenthümliche, dass man durch sie stets, unter Benutzung ein und derselben Gefässe, das specifische Gewicht nicht nur der Gase, sondern auch der Dämpfe durch einfache Bestimmung zweier Gewichtsdifferenzen erhält, ohne das Volumen, den Druck und die Temperatur dieser Dämpfe und Gase zu kennen. Die Wägungsfehler, welche aus den hygroskopischen Eigenschaften des Glases, dem veränderlichen Wasserdampfgehalt und den Druck- und Temperaturveränderungen der in der Wage befindlichen atmosphärischen Luft entspringen, sind dabei so vollständig als möglich eliminirt.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass wenn man auf die grösste Genauigkeit verzichtet, man sämmtliche Wägungen auch auf gewöhnlichem Wege ohne Schwingungsbeobachtungen ausführen kann.

Aus den folgenden Versuchen, welche mit einer nur 100 Gramm Belastung ertragenden Wage ausgeführt wurden, lässt sich der Grad von Genauigkeit ermessen, der durch die beschriebene Methode erreichbar ist. Ich gebe zunächst sechs Kohlensäurebestimmungen, bei deren jeder sowohl das Gas, als die trockene atmosphärische Luft von

Neuem in die Gefässe gefüllt wurde und die Temperatur des Thermostaten zwischen 10° C. und 15° C. betrug.

	Versuch I	Versuch II	Versuch III	Versuch IV	Versuch V	Versuch VI
p_g	+ 0·3200	+ 0·3200	+ 0·3200	+ 0·3300	+ 0·3200	+ 0·3200
r_v	+ 0·595	+ 0·196	— 0·104	+ 0·066	— 0·508	— 0·262
r_g	— 0·010	— 0·516	— 0·400	+ 0·950	+ 0·141	+ 0·079
m_g	+ 4·0	+ 4·0	+ 3·4	+ 4·2	+ 5·4	+ 5·0
m_v	+ 7·0	+ 6·0	+ 9·3	0·0	+ 9·4	+ 9·0
Δ_{IV}	— 0·00068	— 0·00068	— 0·00068	— 0·00068	— 0·00068	— 0·00068
Δ_4	— 0·00043	— 0·00043	— 0·00043	— 0·00043	— 0·00043	— 0·00043
λ	+ 0·00085	+ 0·00085	+ 0·00085	+ 0·00085	+ 0·00085	+ 0·00085
p_1	+ 0·2100	+ 0·2100	+ 0·2100	+ 0·2100	+ 0·2100	+ 0·2100
r_v	+ 0·516	+ 0·409	— 0·508	+ 0·354	+ 0·016	— 0·250
r_1	+ 0·975	+ 0·253	— 0·025	— 0·466	— 0·387	+ 0·050
m_1	+ 4·0	+ 4·0	+ 3·2	+ 4·4	+ 6·0	+ 5·4
m_v	+ 6·0	+ 5·0	+ 6·6	+ 6·0	+ 7·0	+ 7·0
Δ_{III}	— 0·0003	— 0·0003	— 0·0003	— 0·0003	— 0·0003	— 0·0003
Δ_3	— 0·00051	— 0·00051	— 0·00051	— 0·00051	— 0·00051	— 0·00051
δ	+ 0·00074	+ 0·00074	+ 0·00074	+ 0·00074	+ 0·00074	+ 0·00074

Aus diesen Wägungselementen ergeben sich folgende Werthe für das specifische Gewicht der Kohlensäure:

I	1·525
II	1·525
III	1·528
IV	1·529
V	1·528
VI	1·529.

Bei keinem der Versuche erreichte die gewogene Kohlensäure ein Gewicht von 0·35 Gramm. Nach Regnault's classischen, mit mehr als 19 Gramm Kohlensäure ausgeführten Untersuchungen beträgt das specifische Gewicht dieses Gases:

1·52901.

Die folgenden Versuche sind in denselben Gefässen, welche zu den Kohlensäurebestimmungen dienten, mit reinem Aethyloxyd ausgeführt, dessen Dampf bis auf 143° C. erhitzt war.

Die Gefässe wurden bei jedem Versuch neu gefüllt:

	Versuch VII	Versuch VIII	Versuch IX
p_g	+ 0·3700	+ 0·3900	+ 0·3800
r_v	+ 0·317	+ 1·150	+ 0·525
r_g	— 0·471	— 0·558	+ 0·458
m	+ 0·6	+ 8·7	0·0
m_v	+ 7·1	0·0	+ 3·5
Δ_{IV}	— 0·00068	— 0·00068	— 0·00068
Δ_4	— 0·0002	— 0·00060	+ 0·0003
λ	+ 0·00085	+ 0·00085	+ 0·00085
p_1	+ 0·1500	+ 0·1500	+ 0·1500
r_v	— 0·250	— 0·150	— 0·667
r_1	— 0·208	+ 0·691	+ 0·541
m_1	+ 9·4	+ 0·4	+ 0·3
m_v	+ 6·0	0·0	0·0
Δ_{III}	— 0·0003	— 0·0003	— 0·0003
Δ_3	+ 0·00023	+ 0·00023	+ 0·00023
δ	+ 0·0005	+ 0·0005	+ 0·0005

Diese Wägungen geben folgende Werthe für das specifische Gewicht des Aetherdampfes:

VII	2·569
VIII	2·563
IX	2·565.

Die folgenden beiden Bestimmungen von Wasserdampf, der bis auf 143° C. erhitzt war, wurden ebenfalls mit denselben Gefässen ausgeführt. Die ganze Menge des gewogenen Wasserdampfes betrug nur ungefähr 80 Milligramm.

	Versuch X	Versuch XI
p_g	+ 0·0800	+ 0·0800
r_v	+ 0·608	— 0·550
r_g	+ 0·573	+ 0·591
m_g	+ 2·2	+ 3·4
m_v	0·0	0·0
Δ_{IV}	— 0·00068	— 0·00068
Δ_4	— 0·00451	— 0·00271
λ	+ 0·00085	+ 0·00085
p_1	+ 0·1400	+ 0·1300
r_v	— 0·116	+ 0·291
r_1	+ 0·050	+ 0·091
m_1	+ 6·4	+ 1·1
m_v	0·0	0·0
Δ_{III}	— 0·00030	— 0·00030
Δ_3	+ 0·00111	+ 0·00108
δ	+ 0·0005	+ 0·0005

Die aus diesen Elementen berechneten Werthe des specifischen Gewichtes von Wasserdampf sind:

X . . . . 0·629
XI . . . . 0·622.

Da bekanntlich das specifische Gewicht der Dämpfe nicht unwesentlich von der Temperatur abhängt, bis zu welcher dieselben bei dem Versuch erhitzt wurden, so ist es unter Umständen von Werth, diese Temperatur genau angeben zu können. Dieselbe lässt sich am Besten aus dem Gewicht P_1 der im Gefäss *III* enthaltenen trockenen atmosphärischen Luft, deren Volumen V aus der Kalibrirung bekannt ist, berechnen, wenn man bei dem Verschliessen des Gefässes noch den Barometerstand P beobachtet. Nennt man den Ausdehnungscoefficienten der Luft α, den des Glases β und setzt man:

$$\frac{0{\cdot}76 \times 773\ P_1}{VP} = A,$$

so ist die gesuchte Temperatur:

$$t = \frac{A-1}{\beta - \alpha A}.$$

Welcher hohe Grad von Genauigkeit sich durch diese Methode erreichen lässt, zeigen die folgenden mit dem beschriebenen Apparate von Professor E. Ludwig ausgeführten Versuche zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Chlors bei Temperaturen zwischen 20° C. und 200° C.:

Temperatur Celsius .	20°	50°	100°	150°	200°
Specifisches Gewicht .	2·4807	2·4783	2·4685	2·4609	2·4502
Mittel aus	17 Vers.	12 Vers.	5 Vers.	5 Vers.	5 Vers.

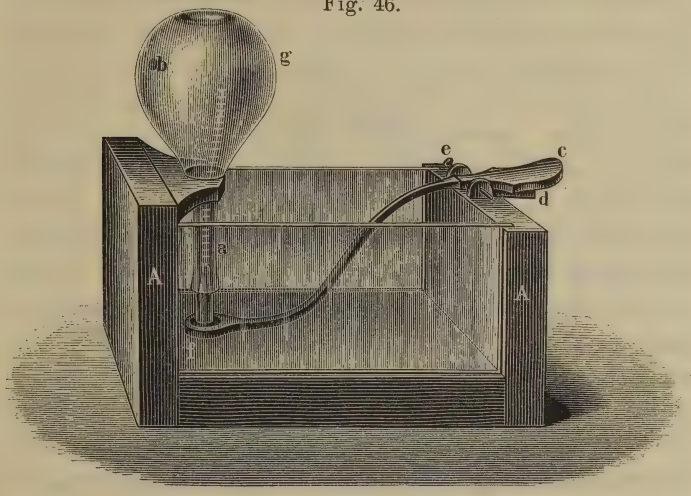
Das aus dem von Stass gefundenen Aequivalent des Chlors (35·457) berechnete specifische Gewicht dieses Gases ist:

2·4501,

und wurde daher erst bei 200° C. erreicht.

Wo nur wenig Material zu Gebote steht, und es sich nicht um sehr genaue Bestimmungen handelt, wendet man zur Volumenmessung von Gasen, deren specifisches Gewicht bestimmt werden soll, ein gewöhnliches, möglichst dünnwandiges, leichtes Digerirkölbchen *g* (Fig. 46) von 200 bis 300 Cubikcentimeter Inhalt an. Der vor der Glas-

Fig. 46.



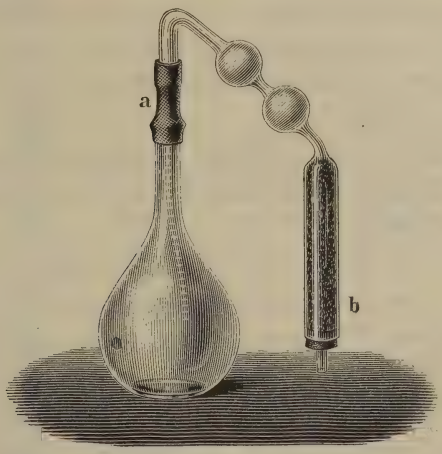
bläserlampe verdickte Hals *a* desselben ist zu einem strohhalmdicken Lumen ausgezogen und durch ein sorgfältig mit Schmirgel und Terpentinöl eingeschliffenes Glasstöpselchen luftdicht verschliessbar gemacht. Durch diesen Hals, der mit einer eingeätzten Millimetertheilung versehen ist, füllt man die Flasche vermittelst eines mit seinem Stiele bis zum Boden reichenden Trichters mit Quecksilber an, hängt sie in der kleinen Quecksilberwanne *AA* mit der Mündung nach unten gekehrt auf und lässt so viel von dem Gase eintreten, dass das innere Quecksilberniveau einige Theilstriche höher an der Theilung des Halses steht, als das äussere in der Wanne. Um das Gas vor jeder Luft-

verunreinigung zu bewahren, entwickelt man es aus einem möglichst kleinen Gefässe mit engem Entwickelungsrohre, lässt es feucht in das Kölbchen treten und trocknet es in diesem selbst aus. Zu diesem Zwecke lässt man vor dem Eingiessen des Quecksilbers ein kleines Stückchen Chlorcalcium vermittelst eines Wassertröpfchens an der inneren Glaswandung ankrystallisiren, was leicht durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen gelingt. Das so am Glase haftende Chlorcalciumstückchen befreit nicht nur das Gas, sondern auch das Quecksilber und die innere Glaswandung von aller Feuchtigkeit. Damit man das Kölbchen, ohne es mit der Hand zu erwärmen, jederzeit verschliessen kann, befindet sich an der kleinen Quecksilberwanne die Taste c, in der durch eine Korkscheibe bei f das Stöpselchen so befestigt ist, dass es eben in den Hals des Kölbchens, ohne ihn zu verschliessen, hineinragt. Diese Stellung bewerkstelligt man durch einen kleinen Keil d, der unter die Taste c geschoben wird. Hat der Apparat die constante Temperatur t bei dem Barometerstande P angenommen, so liest man das Volumen des Gases V und die Höhe der kleinen, im Halse des Kölbchens über das äussere Niveau emporragenden Quecksilbersäule p mit dem Kathetometerfernrohr an der Theilung ab. Bezeichnet man das abgelesene, nach den Angaben einer Kalibrirungstabelle in Cubikcentimetern ausgedrückte Gasvolumen durch V_1, so beträgt dessen Volumen bei 0° C. und 0·76 Quecksilberdruck $\frac{V_1 (P - p)}{0{\cdot}76 (1 + 0{\cdot}00366\, t)}$ $= V_2$ Cubikcentimeter.

Von diesem Volumen V_2 ist jetzt nur noch das Gewicht G_2 zu bestimmen. Dies geschieht auf folgende Weise: Man lüftet den Keil d und verschliesst dadurch das Kölbchen, welches nach Entfernung des Tastenstiftes e mittelst der Taste aus dem Quecksilber entfernt und dann auf das

Sorgfältigste äusserlich von allen anhängenden Unreinigkeiten befreit wird. Es kann nun gewogen werden, nachdem es die Temperatur der Wage t_1 bei dem Barometerstande P_1 angenommen hat. Das gefundene Gewicht in Grammen sei G. Man entfernt darauf den Glasstöpsel, ersetzt ihn durch ein mittelst eines Kautschukrohres a, Fig. 47, befestigtes Trockenrohr b, bringt den Apparat

Fig. 47.



unter die Glocke einer Luftpumpe und entfernt die Luft, die man abwechselnd so oft wieder eintreten lässt und wieder auspumpt, bis man überzeugt sein kann, dass alles Gas im Kolben durch trockene Luft verdrängt ist. Wiegt der so mit Luft gefüllte Apparat G_1 Gramme, so beträgt das Gewicht G_2 des im Kölbchen abgemessenen Gasvolumens V_2:

$$G_2 = G - G_1 + \frac{V_1\ P_1}{773 \times 0{\cdot}76 \times (1 + 0{\cdot}00366\ t_1)}\ ^*).$$

*) Das ungleiche specifische Gewicht des Glases und Quecksilbers einerseits und der Metallgewichte andererseits ist bei dieser

Mit Hülfe dieser Werthe erhält man das specifische Gewicht

$$S = 773 \frac{G_2}{V_2}.$$

Als Beispiel gebe ich eine Dichtigkeitsbestimmung des Brommethylgases, die in einem kleinen Ballon von ungefähr 44 Cubikcentimeter Inhalt ausgeführt wurde. Die Beobachtung gab:

$V_1 = 42{\cdot}19$ cbcm	$G = 7{\cdot}9465$ g
$P = 0{\cdot}7464$ m	$G_1 = 7{\cdot}8397$ g
$p = 0{\cdot}0243$ m	$P_1 = 0{\cdot}7421$ m
$t = 16{\cdot}8^0$ C.	$t_1 = 6{\cdot}2^0$ C.

Aus diesen Daten folgt das specifische Gewicht 3·253. Nach der chemischen Zusammensetzung hätte es 3·281 sein müssen, nämlich:

$$^1/_4 (2 s_c + 6 s_h + 2 s_b) = 3{\cdot}281,$$

wo s_c, s_h, s_b der Reihe nach die specifischen Gewichte des Kohlendampfes, Wasserstoffs und Bromdampfes bedeutet. (Vergl. Tafel VII. im Anhang).

Man befindet sich nicht selten in der Lage, bei gasometrischen Untersuchungen nur wenige Cubikcentimeter Gas verwenden zu können. Dann reicht das zu Gebote stehende Material nicht mehr aus, um damit eine specifische Gewichtsbestimmung nach den eben beschriebenen Methoden auszuführen. Ich bediene mich in diesem Falle eines anderen Verfahrens, das mit 30 bis 40 Cubikcentimeter Gas noch hinlänglich angenäherte Resultate giebt.

Dasselbe gründet sich auf die Thatsache, dass die specifischen Gewichte zweier Gase, von denen gleiche

---

Rechnung ausser Acht gelassen, da der daraus entspringende Fehler im Vergleich zu den Beobachtungsfehlern unerheblich ist.

Volumina bei beliebigen aber gleichen Drucken und Temperaturen aus engen Oeffnungen in dünner Platte strömen, sich nahezu verhalten wie die Quadrate ihrer Ausströmungszeiten. Gebraucht das Volumen v eines Gases vom specifischen Gewichte s die Ausströmungszeit t und das Volumen v eines anderen vom specifischen Gewichte s_1 die Ausströmungszeit t_1, so ist der Zusammenhang zwischen Ausflusszeit und specifischem Gewichte durch die Gleichung $\frac{s_1}{s} = \frac{t_1^2}{t^2}$ gegeben. Wird das specifische Gewicht des einen Gases s gleich 1 gesetzt, so erhält man das specifische Gewicht des anderen aus der Gleichung $s_1 = \frac{t_1^2}{t^2}$.

Fig. 48.

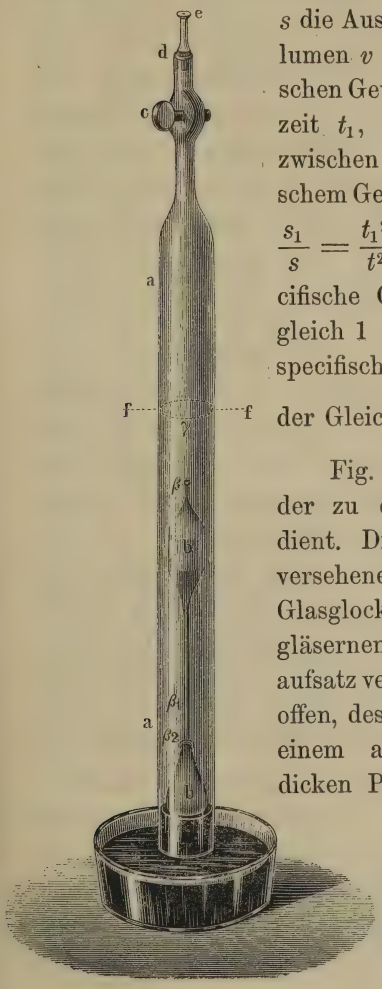
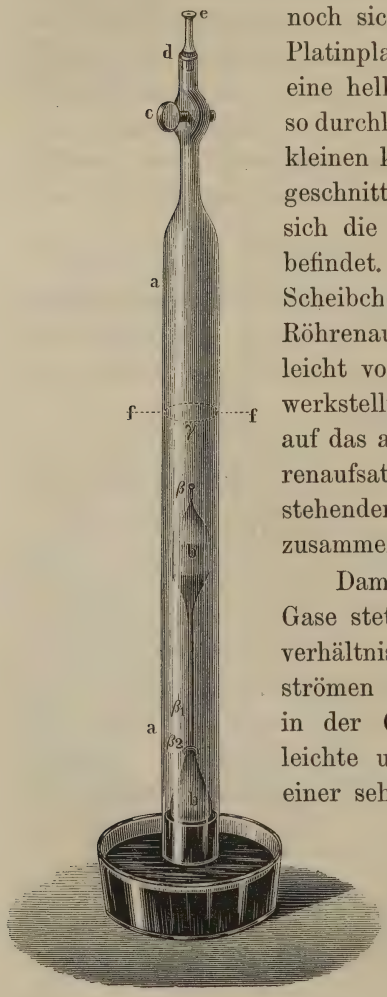


Fig. 48 stellt den Apparat vor, der zu dergleichen Bestimmungen dient. Die bei c mit einem Glashahn versehene, ungefähr 70 cbcm fassende Glasglocke aa, ist bei d mit einem gläsernen eingeschliffenen Röhrenaufsatz versehen, dessen unteres Ende offen, dessen oberes Ende e aber mit einem aufgeschmolzenen stannioldicken Platinplättchen verschlossen ist, in welchem sich die Ausströmungsöffnung befindet. Um die Platinplatte möglichst dünn und die Oeffnung mög-

lichst fein zu erhalten, durchsticht man das Platinblech mit einer feinen Nähnadel und hämmert es so lange mit einem polirten Hammer auf einem polirten Ambos, bis die Oeffnung für das blosse Auge nicht mehr wahrnehmbar ist und nur eben noch sichtbar wird, wenn man die Platinplatte zwischen das Auge und eine helle Lichtflamme bringt. Die so durchlöcherte Platte wird zu einem kleinen kreisrunden Scheibchen ausgeschnitten, in dessen Mittelpunkte sich die feine Ausströmungsöffnung befindet. Das Aufschmelzen dieses Scheibchens auf das obere Ende des Röhrenaufsatzes *de* lässt sich sehr leicht vor der Glasbläserlampe bewerkstelligen, wenn man dasselbe auf das aufgeblasene Ende des Röhrenaufsatzes legt und den überstehenden Glasrand gegen dasselbe zusammenfallen lässt.

Fig. 49.



Damit man die zu prüfenden Gase stets unter denselben Druckverhältnissen aus der Oeffnung *e* strömen lassen kann, befindet sich in der Glocke *aa* der möglichst leichte und daher am besten aus einer sehr dünnwandigen Glasröhre gefertigte Schwimmer *bb*, welcher bei β mit einem kleinen Knopfe von schwarzem Glase versehen ist, aus dem

sich noch ein kleiner weisser Glasfaden erhebt. Um das untere Stielende dieses Schwimmers sind ferner bei β_1 und β_2 zwei kleine schwarze Glasfäden geschmolzen, die gleich dem oberen schwarzen Glasknopfe als Marken dienen.

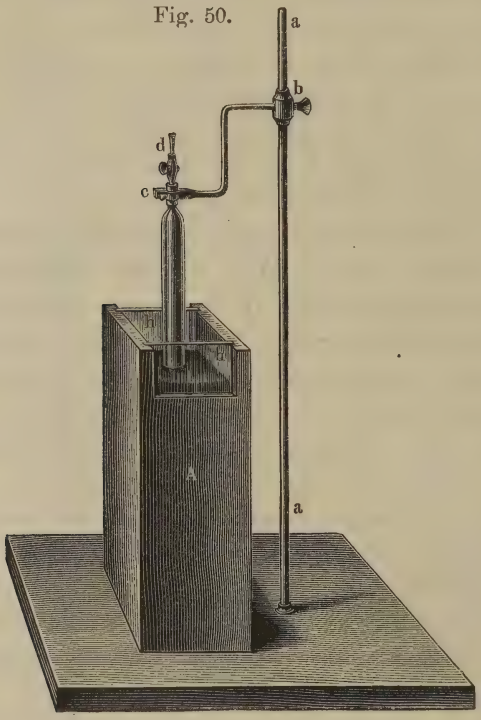
Wird die das Gas enthaltende Glocke mit dem darin befindlichen Schwimmer so tief in Quecksilber getaucht, dass eine an der Glocke befindliche Marke γ das äussere obere Quecksilberniveau ff tangirt, so ist der Schwimmer durch ein auf die Quecksilberoberfläche ff eingestelltes Fernrohr nicht mehr sichtbar. Lässt man darauf das Gas durch das feine Loch der Platinplatte ausströmen, indem man den Hahn c öffnet, so steigt der von der inneren Quecksilberoberfläche getragene Schwimmer in der Glocke empor. Wird während dieser Zeit das äussere Quecksilberniveau ff durch das Fernrohr beobachtet, so tritt nach einiger Zeit der weisse Glasfaden des Schwimmers in das Gesichtsfeld ein und benachrichtigt den Beobachter, dass der schwarze Knopf β kurz darauf erscheinen wird. In dem Momente, wo dies Letztere der Fall ist, beginnt die Zeitbeobachtung mit einem halbe Secunden schlagenden Pendel, den man mit einer guten Secundenuhr synchronisch gemacht hat. Das Ende der Zeitbeobachtung fällt in den Moment, wo die Marke β_2 in das Gesichtsfeld des Fernrohres tritt, wobei das Herannahen dieses Zeitpunktes wiederum durch das vorangehende Erscheinen der Marke β_1 angezeigt wird.

Durch diese Beobachtungen erhält man die Ausströmungszeit einer Gassäule, welche, von der Marke γ aus gerechnet, die durch die Marken $\beta\beta_2$ am Schwimmer bezeichnete Länge hat, und welche unter einer bei allen Versuchen gleich bleibenden Summe von Druckdifferenzen ausströmt. Diese für verschiedene Gase gemessenen Aus-

strömungszeiten geben, aufs Quadrat erhoben, das Verhältniss der specifischen Gewichte.

Zur bequemeren Handhabung der Ausströmungsglocke dient die Vorrichtung Fig. 50. *aa* ist ein Halter, an dessen verschiebbarem, mit Stellschraube versehenem Arme die Glocke eingeklemmt ist. Mittelst dieses Armes

Fig. 50.



kann dieselbe in die cylindrische Ausbohrung des die Quecksilberwanne *hh* bildenden Holzklotzes bis dicht unter den Hahn in das Quecksilber eingesenkt werden, wobei sie sich, wenn der Hahn geöffnet ist, mit Quecksilber füllt. Schliesst man den Hahn und zieht man die den Schwimmer und das Quecksilber enthaltende Glocke wieder empor, so

lässt sie sich vom unteren Rande aus auf gewöhnliche Weise mit Gas füllen, was noch leichter, wenn eine grössere Menge Gas zu Gebote steht, dadurch geschehen kann, dass man von der Oeffnung *d* aus den Gasstrom durch die den Schwimmer enthaltende emporgezogene, mit Luft gefüllte, unten durch das Quecksilber der Wanne abgesperrte Glocke so lange leitet, bis die Luft völlig ausgetrieben und durch das zugeleitete Gas verdrängt ist. Der Eintritt der Marken des Schwimmers in den Quecksilberhorizont wird mit dem Kathetometerfernrohr durch die aus Spiegelscheiben *hh* bestehenden Wände der Quecksilberwanne beobachtet. Es ist am zweckmässigsten, mehrere Beobachtungen auszuführen und aus denselben das Mittel zu nehmen. Dass die Gase getrocknet angewandt werden müssen und dass das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber nicht mit einer Oxydhaut bedeckt sein darf, die durch Adhäsion am Glase der Bewegung des Schwimmers hinderlich werden könnte, braucht kaum erwähnt zu werden.

Nachfolgende Versuche zeigen, welcher Grad von Genauigkeit sich mit dieser Methode erreichen lässt. Die erste Columne t enthält die Ausströmungszeit von einem Volumen Luft, die zweite t_1 enthält die Ausströmungszeit für ein gleiches Volumen Gas, die dritte und vierte die Quadrate dieser beobachteten Zeiten, die fünfte das aus diesen Quadraten berechnete specifische Gewicht.

Luft t	Wasserstoff t_1	t^2	t_1^2	$\frac{t_1^2}{t^2}$
105·5	29·7	11130	882·09	0·0792
105·0	30·0	11025	900·00	0·0816
105·5	29·5	11130	870·25	0·0782
105·6	29·3	11151	858·48	0·0770

Luft t	Sauerstoff t_1	t^2	t_1^2	$\frac{t_1^2}{t^2}$
102·5	108·5	10506	11772	1·1205
103·0	109·0	10609	11881	1·1199
102·8	108·5	10961	11772	1·1140

Luft t	Kohlensäure t_1	t^2	t_1^2	$\frac{t_1^2}{t^2}$
102·7	127·0	10547	16129	1·5292
	127·5		16257	1·5414

Luft t	Elektrolyt. Knallgas t_1	t^2	t_1^2	$\frac{t_1^2}{t^2}$
117·9	75·4	13900	568·52	0·4090
117·0	75·5	13689	570·03	0·4164
117·9	75·5	13900	570·03	0·4101
117·6	75·6	13830	571·54	0·4133
	75·9		576·08	0·4166

Luft t	Gleiche Vol. Kohlens. u. Kohlenoxyd	t^2	t_1^2	$\frac{t_1^2}{t^2}$
117·9	130·5	13900	17030	1·2251
	127·0		16129	1·1603
	130·5		17030	1·2251

Die Mittel der aus diesen Versuchen berechneten specifischen Gewichte sind in der ersten Columne der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Die zweite Columne enthält dieselben Werthe, aus dem Atomgewicht berechnet.

Gase.	I.	II.	Differenz.
Luft	1·000	1·000	
Kohlensäure	1·535	1·520	+ 0·015
1 Vol. CO + 1 Vol. CO_2	1·203	1·244	— 0·041
Sauerstoff	1·118	1·106	+ 0·012
Elektrolytisch. Knallgas	0·414	0·415	— 0·001
Wasserstoff	0·079	0·069	+ 0·010

Man sieht, dass die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Zahlenwerthen eine den Umständen nach befriedigende ist. Für technische Zwecke, wie z. B. zur Bestimmung der Dichtigkeit von Leuchtgasen dürfte daher die beschriebene Methode ihrer grossen Einfachheit wegen jeder anderen vorzuziehen sein.

Vierter Abschnitt.

Absorptionserscheinungen der Gase.

A. Gesetze der Absorption.

Gasförmige Körper werden von Flüssigkeiten, auf welche sie keine chemischen Wirkungen ausüben, in Mengenverhältnissen absorbirt, welche abhängig sind:

1) von der substantiellen Natur der Gase und der absorbirenden Flüssigkeiten,
2) von der Temperatur und
3) von dem Drucke.

Wir nennen die auf 0^0 und 0·76 m Quecksilberdruck reducirten Gasvolumina, welche von der Volumeneinheit einer Flüssigkeit unter dem Quecksilberdruck 0·76 m absorbirt werden, Absorptionscoefficienten.

Der Werth dieser Coefficienten nimmt im Allgemeinen mit wachsender Temperatur nach einem Verhältniss ab, welches von der chemischen Natur des absorbirten Gases und der absorbirenden Flüssigkeit abhängt. Die Werthe der Absorptionscoefficienten für verschiedene Temperaturen lassen sich nur auf empirischem Wege bestimmen.

Dagegen besteht ein gesetzmässiger Zusammenhang zwischen der absorbirten Gasmenge*) und dem Drucke, unter welchem die Absorption erfolgt: Die Menge des absorbirten Gases ändert sich dem Drucke proportional.

Der Absorptionscoefficient einer Gasart ist daher bestimmt, wenn das auf 0^0 reducirte Volumen derselben V vor der Absorption unter dem Drucke P, und das nach der Absorption übrig bleibende, auf 0^0 reducirte Volumen V_1 unter dem Drucke P_1, sowie das absorbirende Flüssigkeitsvolumen h_1 bekannt ist.

Es ist nämlich die von dem Flüssigkeitsvolumen h_1 unter dem Drucke P_1 absorbirte Gasmenge gleich der ursprünglichen Gasmenge weniger der nach der Absorption übrig gebliebenen, $\frac{VP}{0{\cdot}76} - \frac{V_1 P_1}{0{\cdot}76}$. Hätte der Druck bei der Absorption nicht P_1, sondern 0·76 betragen, so würde dem eben erwähnten Gesetze zufolge die absorbirte Gasmenge $\frac{VP}{P_1} - V_1$ gewesen sein. Daraus folgt der Absorptionscoefficient, d. h. die vom Flüssigkeitsvolumen 1 bei 0·76 Druck absorbirte Gasmenge:

$$1) \quad \alpha = \frac{1}{h_1}\left(\frac{VP}{P_1} - V_1\right).$$

Ist dieser Absorptionscoefficient α bekannt, so findet man die von der Flüssigkeitsmenge h unter dem Drucke P absorbirte Gasmenge g aus der Gleichung:

$$2) \quad g = \frac{\alpha h P}{0{\cdot}76}.$$

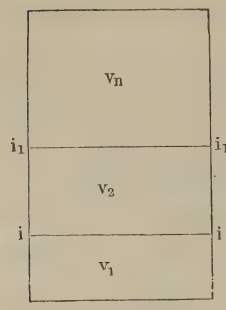
Sind zwei oder mehrere Gase mit einander gemischt,

---

*) Unter dem Ausdrucke „Gasmenge“ oder „reducirtes Volumen“ ist hier und in der Folge stets das auf 0^0 und 0·76 m Quecksilberdruck reducirte Gasvolumen zu verstehen.

so erfolgt die Absorption der Gemengtheile proportional dem Drucke, welchen jeder dieser Gemengtheile für sich ausübt. Denkt man sich die substantiell verschiedenen Gasvolumina v_1 v_2 v_n, Fig. 51, jedes unter dem Drucke P unvermischt über einander gelagert, also z. B. durch die Diaphragmata $i\,i$ und $i_1\,i_1$ von einander getrennt, so wird jedes der Gase, und also auch das Gas v_1, mit dem Drucke P gegen das absperrende Diaphragma drücken. Werden die Diaphragmata und mit ihnen die Hindernisse beseitigt, welche der Wirkung jenes Druckes entgegenstanden, so werden die Theilchen von v_1 vermöge ihres Druckes P in die keinen absperrenden Widerstand leistenden Gase v_2 v_n eindringen. Die Bewegung der Gastheilchen von v_1 wird mit einem Gleichgewichtszustande endigen, der dann eintreten muss, wenn der Druck, welchen die Theilchen von v_1 ausüben, an jedem Punkte des Raumes $v_1 + v_2 + v_n$ gleichgross geworden ist, d. h. wenn das Gas v_1 den Raum $v_1 + v_2 + v_n$ mit gleichförmiger Dichtigkeit erfüllt hat. Das Gas, welches ursprünglich bei dem Drucke P das Volumen v_1 einnahm, hat sich mithin auf den Raum $v_1 + v_2 + v_n$ ausgedehnt. Sein Druck ist daher jetzt dem Mariotte'schen Gesetze zufolge:

Fig. 51.



$$\frac{v_1}{v_1 + v_2 + v_n} P.$$

Durch eine ähnliche Betrachtung findet man, dass die Gase v_2 und v_n nach der Vermischung und dem eingetretenen Gleichgewichtszustande unter den Pressungen:

$$\frac{v_2}{v_1 + v_2 + v_n} P \text{ und } \frac{v_n}{v_1 + v_2 + v_n} P$$

stehen. Aus diesen Druckantheilen der Gemengtheile setzt sich die totale Pressung des Gemenges zusammen, nämlich:

$$P = \frac{v_1}{v_1 + v_2 + v_n} P + \frac{v_2}{v_1 + v_2 + v_n} P + \frac{v_n}{v_1 + v_2 + v_n} P.$$

Die absorbirte Gasmenge jedes einzelnen Gemengtheils ist proportional diesen Druckantheilen $\frac{v_n}{v_1 + v_2 + v_n} P$, die man mit dem Ausdrucke „partiare Pressungen“ der Gemengtheile von dem „totalen Drucke“ des Gemenges unterscheiden kann.

Besteht ein bei der Absorption unveränderliches Gasgemisch aus zwei oder mehreren substantiell verschiedenen Gasmengen v_1 v_2 v_n, und bezeichnet man deren respective Absorptionscoefficienten für die Beobachtungstemperatur mit α_1 α_2 α_n, so nimmt das Flüssigkeitsvolumen h unter dem Drucke P folgende Gasmengen auf:

vom ersten Gase:

$$\frac{\alpha_1 h P v_1}{0{\cdot}76\ (v_1 + v_2 + v_n)},$$

vom zweiten Gase:

$$\frac{\alpha_2 h P v_2}{0{\cdot}76\ (v_1 + v_2 + v_n)},$$

und vom $n$ten Gase:

$$3)\quad \frac{\alpha_n h P v_n}{0{\cdot}76\ (v_1 + v_2 + v_n)}.$$

In der Einheit des absorbirten Gases sind daher enthalten:

vom ersten Gase:

$$u_1 = \frac{\alpha_1 v_1}{\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 + \alpha_n v_n},$$

vom zweiten Gase:

$$u_2 = \frac{\alpha_2 v_2}{\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 + \alpha_n v_n}$$

und vom $n$ten Gase:

$$4) \quad u_n = \frac{\alpha_n v_n}{\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 + \cdots + \alpha_n v_n}.$$

Sind umgekehrt die in der Einheit der absorbirten Gase enthaltenen Gasmengen $u_1\ u_2 \ldots u_n$ bekannt, so enthielt das zur Absorption verwandte und während derselben von constanter Zusammensetzung erhaltene freie Gasgemenge in der Einheit:

vom ersten Gase:

$$v_1 = \frac{\frac{u_1}{\alpha_1}}{\frac{u_1}{\alpha_1} + \frac{u_2}{\alpha_2} + \cdots + \frac{u_n}{\alpha_n}},$$

vom zweiten Gase:

$$v_2 = \frac{\frac{u_2}{\alpha_2}}{\frac{u_1}{\alpha_1} + \frac{u_2}{\alpha_2} + \cdots + \frac{u_n}{\alpha_n}}$$

und vom $n$ten Gase:

$$5) \quad v_n = \frac{\frac{u_n}{\alpha_n}}{\frac{u_1}{\alpha_1} + \frac{u_2}{\alpha_2} + \cdots + \frac{u_n}{\alpha_n}}.$$

Diese Formeln sind nur unter der Voraussetzung gültig, dass das Gas in Folge der Absorption selbst keine oder doch nur eine verschwindend kleine Aenderung in dem relativen Verhältniss seiner Gemengtheile erleidet. Sie gelten daher streng genommen nur für den Fall, wo ein unendlich grosses oder ein unaufhörlich erneuertes

Gasgemisch von gleichbleibender Zusammensetzung auf ein endliches Flüssigkeitsvolumen einwirkt. Kann man das Flüssigkeitsvolumen gegen das Gasvolumen nicht als verschwindend klein betrachten, so muss die Aenderung, welche durch die Absorption selbst in der Zusammensetzung des unabsorbirt gebliebenen Gases herbeigeführt wird, mit berücksichtigt werden.

Betrachten wir zunächst nur die Veränderungen, welche ein Gemisch von zwei Gasen durch Absorption erleidet, und nehmen wir dabei an, dass die sämmtlichen in Betracht kommenden Gasvolumina auf 0^0 reducirt sind.

Das gesammte Gasvolumen bei dem Drucke P betrage V. In der Volumeneinheit dieses Gases seien v Volumina des ersten und v_1 Volumina des zweiten Gases enthalten. Der Absorptionscoefficient des ersten Gases bei der Absorptionstemperatur sei α, der des zweiten β, und das absorbirende Flüssigkeitsvolumen h. Ferner betrage nach der Absorption das Gasvolumen des übrig gebliebenen Gases V_1 unter dem Drucke P_1, und endlich enthalte die Volumeneinheit dieses rückständigen Gases u Volumina des ersten und u_1 Volumina des zweiten Gases.

Das Volumen V enthält vV Volumina des ersten Gases bei P Druck oder $\frac{vVP}{0{\cdot}76}$ Volumina bei 0·76 m Druck. Dies Volumen zerlegt sich bei der Absorption in zwei Theile: der erste Theil x bleibt nach der Absorption als freies Gas zurück, der zweite x_1 ist der von der Flüssigkeit absorbirte. Dieser letztere ist durch das Absorptionsgesetz bestimmt: die Flüssigkeitseinheit absorbirt die Gasmenge α unter dem Drucke 0·76 m; unter dem Drucke P_1 wird daher von h absorbirt:

$$\frac{\alpha h P_1}{0{\cdot}76}.$$

Da aber das Volumen des ersten Gases durch seine Vermischung mit dem anderen von x auf $\frac{V_1 P_1}{0{\cdot}76}$ ausgedehnt ist, so beträgt in Folge des partiaren Druckes die von h absorbirte Gasmenge:

$$\frac{\alpha h x}{V_1} = x_1.$$

Man hat daher:

$$x + \frac{\alpha h x}{V_1} = \frac{v V P}{0{\cdot}76}$$

oder

$$x = \frac{v V P}{0{\cdot}76 \left(1 + \frac{\alpha h}{V_1}\right)}$$

und ebenso nach derselben Schlussfolge für das Volumen des unabsorbirt zurückbleibenden zweiten Gases:

$$y = \frac{v_1 V P}{0{\cdot}76 \left(1 + \frac{\beta h}{V_1}\right)}.$$

Daraus folgt, wenn $v V P = A$, $v_1 V P = A_1$,

$$\left(1 + \frac{\alpha h}{V_1}\right) = B$$

und

$$\left(1 + \frac{\beta h}{V_1}\right) = B_1$$

gesetzt wird:

$$\frac{A B_1}{(A B_1 + A_1 B)} = \frac{x}{x + y} = u.$$

$$6) \quad \frac{A_1 B}{(A B_1 + A_1 B)} = \frac{y}{x + y} = u_1.$$

Es ist einleuchtend, dass auch umgekehrt die unbekannte Zusammensetzung eines Gasgemisches aus den

Volumenveränderungen gefunden werden kann, welche dasselbe in Folge der Absorption in einem Flüssigkeitsvolumen erleidet. Dies führt zu einer Methode, durch die es möglich wird, die Analyse von Gasgemengen ohne alle chemischen Versuche auf rein physikalischem Wege auszuführen. Solche absorptiometrische Bestimmungen, wie ich sie nennen möchte, sind unter Umständen kaum weniger genau als die chemische Analyse, oft sogar einfacher als diese. Für gewisse Aufgaben aber sind sie von unersetzlichem Werthe, weil sie zur Entscheidung von Fragen dienen können, die auf anderem Wege nicht lösbar sind. Betrachten wir in dieser Beziehung zunächst nur wieder den Fall, wo zwei Gase gegeben sind, deren Verhältniss zu einander auf absorptiometrischem Wege gefunden werden soll.

Es sei: x das ursprüngliche Volumen des Gases 1, reducirt auf den Druck 1,

x' das nicht absorbirte Volumen, ebenfalls reducirt auf den Druck 1,

v' das nicht absorbirte Volumen des Gemenges beim Drucke P'.

Der Druck des nicht absorbirten Gases 1 ist dann $\frac{x'}{v'}$. Reducirt man die absorbirte Menge des Gases 1 auf diesen Druck, so ist sie αh; auf den Druck 1 reducirt ist sie also:

$$\frac{x'}{v'}\,\alpha h,$$

und daher

$$x = x' + \frac{x'}{v'}\,\alpha h = x'\left(1 + \frac{\alpha h}{v'}\right),$$

oder

$$x' = \frac{x}{1 + \frac{\alpha h}{v'}}.$$

Daher ist der Druck des nicht absorbirten Gases 1:

$$\frac{x}{v' + \alpha h}.$$

Bezeichnen y, y' dasselbe in Bezug auf das Gas 2, was x, x' in Bezug auf das Gas 1 bedeuten, so ist der Druck des nicht absorbirten Gases 2:

$$\frac{y}{v' + \beta h}.$$

Da nun P' der Druck des Gemenges, so folgt:

$$P' = \frac{x}{v' + \alpha h} + \frac{y}{v' + \beta h}.$$

Ist P der Druck, unter dem das Gemenge ursprünglich das Volumen V einnimmt, so ist:

$$P = \frac{x}{V} + \frac{y}{V}$$

(wie sich auch ergiebt, wenn man $h = 0$ setzt).

Man hat also:

$$1 = \frac{x}{(v' + \alpha h) P'} + \frac{y}{(v' + \beta h) P'}$$

$$1 = \frac{x}{VP} + \frac{y}{VP}.$$

Setzt man:

$$VP = W,$$
$$(V' + \alpha h) P' = A,$$
$$(V' + \beta h) P' = B,$$

so ergiebt sich daraus:

$$\frac{x}{y} = \frac{W - B}{A - W} \cdot \frac{A}{B},$$

oder das Volumen des ersten und zweiten Gases in der Volumeneinheit des Gemenges:

$$7) \quad \frac{x}{x + y} = \frac{W - B}{A - B} \cdot \frac{A}{W}.$$

$$\frac{y}{x + y} = \frac{A - W}{A - B} \cdot \frac{B}{W}.$$

Für den Fall, dass n Gase zu bestimmen sind, bedarf man n Gleichungen, die leicht dadurch erhalten werden, dass man für verschiedene Pressungen $PP_1P_2 \ldots P_{n-1}$ bei den Temperaturen $tt_1t_2 \ldots t_{n-1}$, oder für die Flüssigkeitsmengen $hh_1h_2 \ldots h_{n-1}$ die zugehörigen Gasvolumina $VV_1V_2 \ldots V_{n-1}$ beobachtet. So erhält man z. B. für ein Gemenge von drei Gasen, deren Volumen $x + y + z$ ist, die Gleichungen:

$$1 = \frac{x}{VP} + \frac{y}{VP} + \frac{z}{VP},$$

$$1 = \frac{x}{(V_1 + \alpha_1 h_1)P_1} + \frac{y}{(V_1 + \beta_1 h_1)P_1} + \frac{z}{(V_1 + \gamma_1 h_1)P_1},$$

$$1 = \frac{x}{(V_2 + \alpha_2 h_2)P_2} + \frac{y}{(V_2 + \beta_2 h_2)P_2} + \frac{z}{(V_2 + \gamma_2 h_2)P_2}.$$

Bezeichnet man die Coefficienten $\frac{1}{VP} \cdots$ in der Horizontalreihe der ersten Gleichung mit abc, die Coefficienten $\frac{1}{(V_1 + \alpha_1 h_1)P_1} \cdots$ in der zweiten Gleichung mit $a_1\ b_1\ c_1$ und die Coefficienten $\frac{1}{(V_2 + \alpha_2 h_2)P_2} \cdots$ in der dritten mit $a_2 b_2 c_2$, so ist:

$$\frac{x}{y} = \frac{A}{B} = \frac{b_1c_2 - b_2c_1 + b_2c - bc_2 + bc_1 - b_1c}{ac_2 - ac_1 + a_1c - a_1c_2 + a_2c_1 - a_2c},$$

$$\frac{z}{y} = \frac{C}{B} = \frac{ab_1 - ab_2 + a_1b_2 - a_1b + a_2b - a_2b_1}{ac_2 - ac_1 + a_1c - a_1c_2 + a_2c_1 - a_2c},$$

oder:

$$\frac{y}{x + y + z} = \frac{B}{A + B + C}.$$

$$\frac{x}{x + y + z} = \frac{A}{A + B + C}.$$

8) $$\frac{z}{x + y + z} = \frac{C}{A + B + C}.$$

Zur Bestimmung der Absorptionscoefficienten bedient man sich des Absorptiometers, eines Instrumentes von folgender Einrichtung:

Das in Millimeter getheilte und kalibrirte Absorptionsrohr *e*, Fig. 52, ist an seinem unteren offenen Ende mit einer aufgekitteten, in die Schraubenmutter des kleinen Stuhles *aa*, Fig. 53, passenden Schraubenhülse *b* versehen, vermittelst deren man das offene Ende des Absorptionsrohres gegen die mit vulcanisirtem Kautschuk überzogene Bodenplatte des kleinen Stuhles *aa* schrauben und dadurch verschliessen kann. An dem Stuhle befinden sich die beiden Stahlfedern *cc*, welche in zwei perpendiculär laufende Falze der inneren Höhlung des Fusses *f*, Fig. 52, passen, so dass sich der Stuhl, wenn er in die Höhlung des Fusses gesenkt ist, mit gleitender Reibung auf und nieder bewegen, aber nicht um seine Axe drehen lässt. Es wird dadurch bewirkt, dass die gegen die Kautschukplatte des in den Falzen festgehaltenen Stuhles geschraubte Absorptionsröhre durch eine geringe Axendrehung nach links oder rechts geöffnet oder wieder verschlossen werden kann. Der äussere Glascylinder *gg*, Fig. 52, welcher die Absorptionsröhre umschliesst, ist in den Fuss *f* und in die obere eiserne Fassung *h* nicht eingekittet, sondern nur mit seinen abgeschliffenen Rändern, auf denen vulcanisirte Kautschukringe liegen, gegen beide vermittelst der Schrauben *ii* gepresst. Die Röhren *rr* dienen zum Eingiessen und Ablassen von Quecksilber, um das Niveau des letzteren im inneren Glascylinder beliebig erhöhen oder erniedrigen und dadurch jeden gewünschten Druck in dem Absorptionsrohre erzeugen zu können. *k* ist ein kleines Thermometer, das zur Temperaturbestimmung des die Absorptionsröhre umgebenden Wassers dient. Der Deckel zum luftdichten Verschluss der oberen Fassung

Fig. 52.

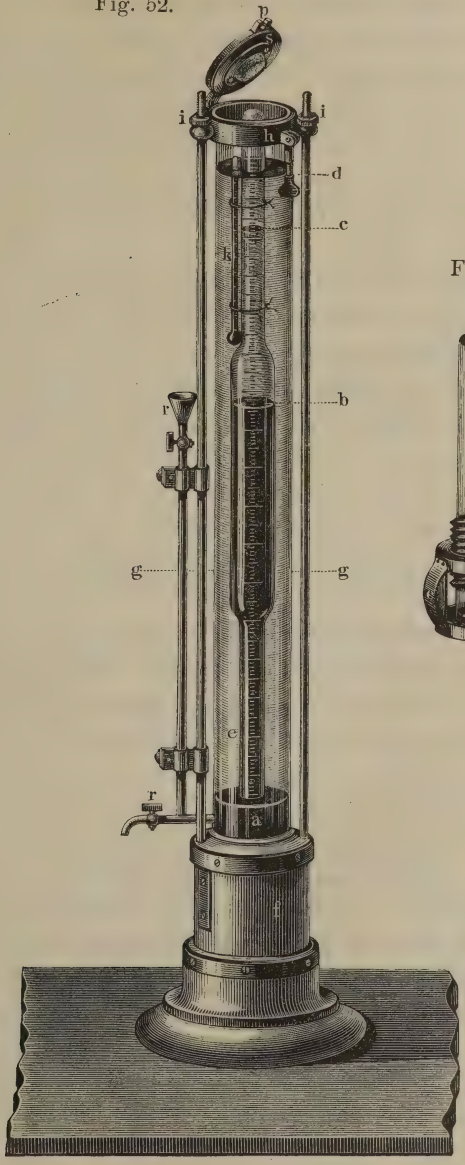


Fig. 53.

besteht aus einer eisernen Scheibe, die mittelst der in den kleinen Einschnitt *p* passenden, auf der Zeichnung pendelnd herabhängenden, mit Schraubenmutter versehenen Schraube gegen die Fassung gepresst werden kann. In der Mitte dieses Deckels liegt eine dünnwandige, fingerhohe eiserne Hülse, über die eine den ganzen Deckel bekleidende, vulcanisirte Kautschukplatte vermittelst des aufgeschraubten eisernen Ringes *s* ausgespannt ist. Diese, die Hülse überspannende Kautschukhaut dient als federnde Widerlage, gegen welche sich der Kopf des Absorptionsrohres beim Schliessen des Deckels so weit einpresst, dass es in seiner Lage festgehalten wird, wie heftig man auch den ganzen Apparat zur Beförderung der Absorption schütteln mag. — Bei den Versuchen selbst verfährt man auf folgende Weise: Zuerst lässt man ein Volumen des zu prüfenden Gases in das mit Quecksilber gefüllte, in einer Quecksilberwanne stehende Absorptionsrohr eintreten und vollführt die Ablesungen, welche zur Messung und Reduction des Gases nöthig sind, wie gewöhnlich. Ein angemessenes Volumen völlig luftfreien Wassers wird nun unter dem Quecksilberspiegel der Quecksilberwanne zu dem Gase hinzugelassen, das Absorptionsrohr vermittelst des kleinen Stuhles verschlossen und in den am Boden mit Quecksilber und darüber mit Wasser von constant erhaltener Temperatur angefüllten Glascylinder *gg* eingesenkt. Sobald man das Absorptionsrohr durch eine kleine Drehung um seine Axe geöffnet und dadurch den inneren und äusseren Druck ins Gleichgewicht gesetzt hat, verschliesst man dasselbe wieder und schüttelt eine Minute lang auf das Heftigste. Dieses Oeffnen, Schliessen und Schütteln wird so lange wiederholt, bis beim abermaligen Oeffnen keine Volumenveränderung am Gase mehr wahrnehmbar ist. Man vollführt nun abermals die zur Messung

und Reduction des rückständigen Gases nöthigen Beobachtungen. Dazu sind ausser der Temperatur t und dem Barometerstande p nur vier Ablesungen an der Theilung des Absorptionsrohres erforderlich, nämlich:

1) des unteren Quecksilberniveaus im äusseren Cylinder bei a,
2) des oberen Quecksilberniveaus im Absorptionsrohre bei b,
3) des oberen Wasserniveaus im Absorptionsrohre bei c,
4) des oberen Wasserniveaus im äusseren Cylinder bei d.

Die Berechnung wird am besten aus einem Beispiele erhellen. Ich wähle dazu einen Versuch zur Bestimmung des Absorptionscoefficienten von Stickstoff für Wasser bei der Temperatur 19° C.

Rechnungselemente.

1. Beobachtungen vor der Absorption.

Unteres Quecksilberniveau im äusseren Cylinder .	a	= 423·6 mm
Oberes Quecksilberniveau im Absorptionsrohre*) .	b	= 124·1 „
Barometerstand	p	= 746·9 „
Temperatur des Absorptiometers	t	= 19·2° C.
Temperatur des Barometers	τ	= 19·0 „

2. Beobachtungen nach der Absorption.

Unteres Quecksilberniveau im äusseren Cylinder .	a_1	= 352·2 mm
Oberes Quecksilberniveau im Absorptionsrohre .	b_1	= 350·7 „
Oberes Wasserniveau im Absorptionsrohre . . .	c_1	= 65·5 „
Oberes Wasserniveau im äusseren Cylinder . . .	d_1	= 8·0 „
Barometerstand	p_1	= 746·3 „
Temperatur des Absorptiometers	t_1	= 19·0° C.
Temperatur des Barometers	τ_1	= 18·9 „

*) Das Absorptiometer enthielt bei dieser Beobachtung nur Quecksilber und kein Wasser.

Reduction dieser Elemente.

1. Vor der Absorption.

Quecksilberniveau bei . . . . . a = 423·6 mm
Quecksilberniveau bei . . . . . b = 124·1 „
Quecksilbersäule im Absorptionsrohre . . . $(a - b)$ = 299·5 „
Dieselbe auf 0° reducirt . . . . . π = 298·5 „
Auf 0° reducirter Barometerstand (p = 746·9) ist π_1 = 744·4 „
Auf 0° reducirter Quecksilberdruck des Gases $(\pi_1 - \pi)$ = 445·9 „
Abzuziehende Dampftension bei 19·2° C. . . . . = 16·6 „
Druck des trockenen Stickstoffs . . . . . P = 429·3 „
Bei 19·2° C. am Theilstrich b = 124·1 abgelesenes, nach der Kalibrirung corrigirtes Gasvolumen . = 34·90 „
Dasselbe auf 0° reducirt . . . . . V = 32·608 „

2. Nach der Absorption.

Barometerstand p_1 = 746·3 mm auf 0° C. reducirt . δ = 743·8 mm
Quecksilberniveau bei . . . . . a_1 = 352·2 „
Dasselbe bei . . . . . b_1 = 350·7 „
Quecksilbersäule im Absorptionsrohre bei 19·0° C. $(a_1 - b_1)$ . . . . . = 1·5 „
Dieselbe bei 0° C. . . . . δ_1 = 1·5 „
Unteres Wasserniveau im Absorptionsrohre bei . b_1 = 350·7 „
Oberes Wasserniveau im Absorptionsrohre bei . . c_1 = 65·5 „
Wassersäule im Absorptionsrohre . . $(b_1 - c_1) = w$ = 285·2 „
Unteres Wasserniveau im äusseren Cylinder . . . a_1 = 352·2 „
Oberes Wasserniveau im äusseren Cylinder . . . d_1 = 8·0 „
Wassersäule im äusseren Cylinder . . $(a_1 - d_1) = w_1$ = 344·2 „
Dem Barometer entgegendrückende Wassersäule $(w_1 - w)$ . . . . . = 59·0 „
Dieselbe auf Quecksilberdruck reducirt . . . . . q = 4·4 „
Auf 0° C. reducirter Druck . . . . . $(\delta - \delta_1 - q)$ . . = 746·8 „
Abzuziehende Dampftension für 19·0° C. . . . . = 16·3 „
Druck des unabsorbirt gebliebenen Stickstoffs . . P_1 = 730·5 „
Bei 19·0° C. am Theilstrich c_1 = 65·5 abgelesenes, nach der Kalibrirung corrigirtes rückständiges Gasvolumen . . . . . = 17·67 „
Dasselbe auf 0° reducirt . . . . . V_1 = 16·52 „

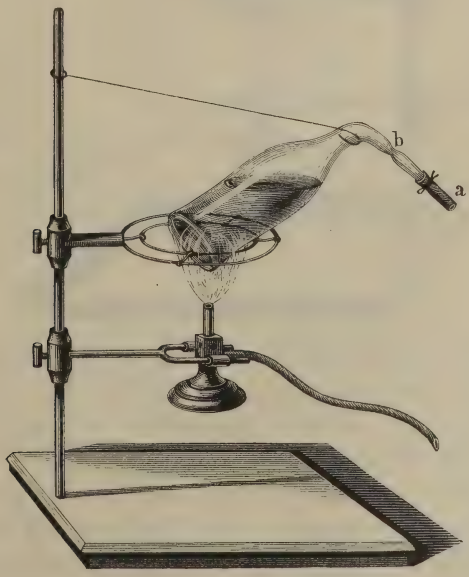
Dem Theilstriche $b_1 = 350{\cdot}7$ nach der Kalibrirung entsprechendes Volumen . . . . . $= 200{\cdot}04$ mm
Dem Theilstriche $c_1 = 65{\cdot}5$ nach der Kalibrirung entsprechendes Volumen . . . . . $= 17{\cdot}67$ „
Absorbirendes Wasservolumen . . . . . $h_1 = 182{\cdot}37$ „

Aus diesen reducirten Elementen ergiebt sich nach Formel 1) der Werth des Absorptionscoefficienten:

$$a = \frac{1}{h_1}\left(\frac{VP}{P_1} - V_1\right) = 0{\cdot}01448.$$

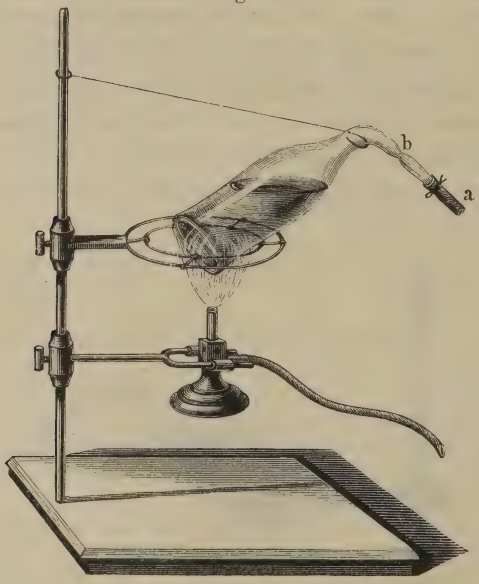
Die Genauigkeit dieser Bestimmungen hängt wesentlich davon ab, dass das zur Absorption benutzte Wasser vollkommen von Luft befreit ist. Um dies zu erreichen, lässt man dasselbe stundenlang auf das Heftigste kochen und dann noch kochend in eine Arzneiflasche treten, deren Hals (Fig. 54) zu einer Spitze ausgezogen ist. Hat man das Wasser in der Flasche noch eine halbe Stunde lang

Fig. 54.



im ruhigen Sieden erhalten, so schmilzt man die Spitze, auf der ein vulcanisirtes Kautschukröhrchen *a* steckt, mit dem Löthrohre bei *b* ab, nachdem man zuvor die Kautschukröhre durch Zusammenpressen mit den Fingern verschlossen hat. Will man das so von Luft befreite Wasser, welches wie in einem Pulshammer gegen die Glaswände anschlagen muss, benutzen, so bricht man die mit Sublimatwasser befeuchtete Spitze unter Quecksilber ab und lässt

Fig. 55.



das Wasser, nachdem man sich von der Abwesenheit jeder Luftblase darin überzeugt hat, unter dem Quecksilber unmittelbar in die Absorptionsröhre aufsteigen. Nach dieser Methode sind die nachfolgenden Absorptionscoefficienten aus Versuchen bestimmt worden, die mit ein und demselben Absorptiometer zum Theil von mir, zum Theil von den Herren Drn. Carius und Pauli in meinem Labora-

torium angestellt sind. Der zu den Absorptionen benutzte Alkohol hatte ein specifisches Gewicht von 0·792 bei 20° C. Zu den Tensionscorrectionen für Alkohol diente die von Dr. Carius aus Munke's Versuchen berechnete, im Anhange gegebene Tabelle III.

1. Stickstoff in Wasser.

Das Gas war aus trockener von Ammoniak und Kohlensäure befreiter, über glühende Kupferspähne geleiteter Luft bereitet.

Nr. des Versuches.	° C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 9) berechnet.	Differenz.
1	4·0	0·01843	0·01837	— 0·00006
2	6·2	0·01751	0·01737	— 0·00014
3	12·6	0·01520	0·01533	+ 0·00013
4	17·7	0·01436	0·01430	— 0·00006
5	23·7	0·01392	0·01384	— 0·00008

Aus dem Mittel der Versuche 1, 2, 3; 2, 3, 4 und 3, 4, 5 ergiebt sich die Interpolationsformel:

9) $c = 0{\cdot}020346 - 0{\cdot}00053887\,t + 0{\cdot}000011156\,t^2$.

2. Stickstoff in Alkohol.

Nr. des Versuches.	° C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 10) berechnet.	Differenz.
1	1·9	0·12561	0·12567	+ 0·00006
2	6·3	0·12384	0·12393	+ 0·00009
3	11·2	0·12241	0·12241	0·00000
4	14·6	0·12148	0·12152	+ 0·00004
5	19·0	0·12053	0·12056	+ 0·00003
6	23·8	0·11973	0·11979	+ 0·00006

Aus dem Mittel von 1, 2; 3, 4 und 5, 6 ergiebt sich die Interpolationsformel:

10) $c = 0{\cdot}126338 - 0{\cdot}000418\,t + 0{\cdot}0000060\,t^2$.

3. Wasserstoffgas in Wasser.

Das Gas war aus verdünnter Schwefelsäure und reinem Zink bereitet.

Nr. des Versuches.	^{0} C.	Coefficient.	Abweichung vom Mittel.
1	4·0	0·0185	— 0·0008
2	7·0	0·0205	+ 0·0012
3	9·6	0·0196	+ 0·0003
4	12·8	0·0186	— 0·0007
5	15·5	0·0197	+ 0·0004
6	18·8	0·0188	— 0·0005
7	23·6	0·0194	+ 0·0001

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass der im Mittel 0·0193 betragende Absorptionscoefficient des Wasserstoffs innerhalb der Temperaturen von 0^0 bis 20^0 constant bleibt.

4. Wasserstoff in Alkohol.

Nr. des Versuches.	^{0} C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 11) berechnet.	Differenz.
1	1·0	0·06916	0·06910	— 0·00006
2	5·0	0·06847	0·06853	+ 0·00006
3	11·4	0·06765	0·06769	+ 0·00004
4	14·4	0·06726	0·06732	+ 0·00006
5	19·9	0·06668	0·06669	+ 0·00001
6	23·7	0·06633	0·06629	— 0·00004

Aus dem Mittel der Versuche 1, 2, 3; 2, 3, 4, 5 und 4, 5, 6 ergiebt sich die Interpolationsformel:

11) $c = 0{\cdot}06925 - 0{\cdot}0001487\,t + 0{\cdot}000001\,t^2$.

5. Aethylgas in Wasser.

Zu den Versuchen konnte noch eine Probe desselben Aethylgases benutzt werden, welches Professor Frankland vor langer Zeit in meinem Laboratorium dargestellt und dessen Analyse derselbe in seiner Arbeit über die Aetherradicale mitgetheilt hat.

Nr. des Versuches.	^{0} C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 12) berechnet.	Differenz.
1	5·8	0·02637	0·02626	+ 0·0011
2	8·7	0·02393	0·02428	— 0·0035
3	14·0	0·02199	0·02175	+ 0·0024
4	17·2	0·02103	0·02092	+ 0·0011
5	21·8	0·02026	0·02061	— 0·0035

Aus dem Mittel der Versuche 1, 2, 3; 2, 3, 4 und 3, 4, 5 ergiebt sich die Interpolationsformel:

12) $c = 0{\cdot}031474 - 0{\cdot}0010449\,t + 0{\cdot}000025066\,t^2$.

6. Kohlenoxydgas in Wasser.

Das Gas wurde durch Erhitzen von reiner ameisensaurer Magnesia mit Schwefelsäure erhalten und erwies sich nach der Behandlung mit einer Aetzkalikugel als chemisch rein.

Nr. des Versuches.	^{0} C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 13) berechnet.	Differenz.
1	5·8	0·028636	0·028691	+ 0·000055
2	8·6	0·027125	0·027069	— 0·000056
3	9·0	0·026855	0·026857	+ 0·000002
4	17·4	0·023854	0·023642	— 0·000212
5	18·4	0·023147	0·023414	+ 0·000267
6	22·0	0·022907	0·022863	— 0·000044

Nimmt man zur Berechnung der Constanten die Mittel aus 1, 2, 3, aus 2, 3, 4, 5 und 4, 5, 6, so erhält man die Interpolationsformel:

13) $c = 0{\cdot}032874 - 0{\cdot}00081632\,t + 0{\cdot}000016421\,t^2$.

7. Kohlenoxyd in Alkohol.

Nr. des Versuches.	^{0} C.	Coefficient gefunden.	Abweichung vom Mittel.
1	2·0	0·20356	— 0·00087
2	7·0	0·20526	+ 0·00083
3	12·9	0·20416	— 0·00027
4	16·2	0·20566	+ 0·00123
5	19·2	0·20341	— 0·00102
6	24·0	0·20452	+ 0·00009

Der Coefficient des Kohlenoxyds bleibt daher zwischen 0^0 und 25^0 derselbe und beträgt im Mittel 0·20443.

8. Grubengas in Wasser.

Ich habe zu dieser Bestimmung ein in hermetisch verschlossenen Röhren aufbewahrtes Gas benutzt, welches aus einem Schlammvulcan bei Bulganak in der Krim unter ähnlichen Verhältnissen wie zu Baku am kaspischen Meere auftritt. Es wurde gerade dieses Gas gewählt, weil es nach meinen Untersuchungen das reinste zu sein scheint, welches in der Natur vorkommt. Es war zuvor durch eine Kalikugel von einer Spur darin vorkommender Kohlensäure befreit, und enthielt, wie die nachstehende Analyse zeigt, weder Stickstoff, noch Sauerstoff, noch Elayl:

	Vol.	^{0} C.	Druck in Metern.	Vol. bei 0^0 und 1 m Dr.
Anfängliches Gasvolumen . . .	127·6	4·8	0·1596	20·01
Nach Zusatz von Luft	499·0	4·8	0·5151	252·60
Nach Zusatz von Sauerstoff .	537·4	4·8	0·5500	290·47
Nach der Explosion	495·4	4·5	0·5115	249·29
Nach Absorp. der Kohlensäure	466·2	4·6	0·4994	228·97
Nach Zulassung v. Wasserstoff	609·3	4·3	0·6284	376·95
Nach der Explosion	478·8	4·3	0·5105	240·64

	Gefunden.	Berechnet.
Angewandtes Gas . . .	20·01	20·45
Gebildete Kohlensäure .	20·32	20·45
Contraction	41·18	40·90

Das Gas gab folgende Werthe:

Nr. des Versuches.	^{0} C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 14) berechnet.	Differenz.
1	6·2	0·04742	0·04757	— 0·00015
2	9·4	0·04451	0·04430	+ 0·00021
3	12·5	0·04126	0·04134	— 0·00008
4	18·7	0·03586	0·03600	— 0·00014
5	25·6	0·03121	0·03100	+ 0·00021

Das Mittel aus 1, 2, 3, aus 2, 3, 4 und 3, 4, 5 führt auf die Interpolationsformel:

14) $c = 0{\cdot}05449 - 0{\cdot}0011807\,t + 0{\cdot}000010278\,t^2$.

9. Grubengas in Alkohol.

Das Gas wurde durch Schmelzen von essigsaurem Kali mit Kalihydrat bereitet und zeigte sich den folgenden Versuchen zufolge als rein.

	Vol.	Temp.	Druck in Metern.	Vol. bei 0^0 und 1 m Dr.
Anfängliches Volumen	75·2	5·0	0·2983	22·32
Nach Zusatz von Luft	352·2	5·0	0·5736	201·04
Nach Zusatz von Sauerstoff .	399·3	5·3	0·6183	242·19
Nach der Explosion	352·2	5·2	0·5728	197·97
Nach Absorpt. der Kohlensäure	325·0	5·6	0·5538	176·37

	Gefunden.	Berechnet.
Angewandtes Gas . . .	22·32	22·11
Gebildete Kohlensäure .	22·25	22·11
Contraction	44·22	44·22.

Nr. des Versuches.	^{0} C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 15) berechnet.	Differenz.
1	2·0	0·51721	0·51691	— 0·00030
2	6·4	0·50382	0·50483	+ 0·00101
3	11·0	0·49264	0·49278	+ 0·00014
4	15·0	0·48255	0·48280	+ 0·00025
5	19·0	0·47290	0·47327	+ 0·00037
6	23·5	0·46290	0·46309	+ 0·00019

Aus dem Mittel der Versuche 1, 2, 3; 2, 3, 4, 5 und 4, 5, 6 erhält man die Interpolationsformel:

15) $c = 0{\cdot}522586 - 0{\cdot}0028655\,t + 0{\cdot}0000142\,t^2$.

10. Methylgas in Wasser.

Zu dem Versuche wurde eine mir noch zu Gebote stehende, eingeschmolzene Gasprobe benutzt, welche Professor Frankland aus Jodmethyl vor langer Zeit in meinem Laboratorium dargestellt und analysirt hat.

Nr. des Versuches.	^{0} C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 16) berechnet.	Differenz.
1	4·6	0·072884	0·073084	— 0·000200
2	7·8	0·064732	0·064839	— 0·000107
3	12·1	0·055788	0·055703	+ 0·000085
4	15·2	0·050722	0·050500	+ 0·000222
5	19·8	0·045715	0·044915	+ 0·000800
6	24·2	0·040817	0·041960	— 0·001143

Nimmt man zu den Gleichungen für die Interpolationsformel die arithmetischen Mittel aus 1, 2, 3, 4, aus 3, 4, 5 und aus 4, 5, 6, so erhält man:

16) $c = 0{\cdot}0871 - 0{\cdot}0033242\,t + 0{\cdot}0000603\,t^2$.

11. Aethylwasserstoff in Wasser.

Zu den von Herrn F. Schickedantz ausgeführten Versuchen diente ein durch Zersetzung von Zinkaethyl mit Wasser bereitetes Gas. Dasselbe wurde, um es von allen Verunreinigungen zu befreien, im Absorptionsrohr mit Schwefelsäure und darauf mit einer weichen Kalikugel behandelt. Die Analyse des so gereinigten Gases ergab:

	Vol.	Druck.	Temp.	Vol. bei 0° C. und 1 m Druck.
Anfängliches Volumen . . .	78·78	0·1784	1·0	14·00
Nach Zulassung von O . . .	514·39	0·6138	1·7	313·78
Nach der Explosion	483·30	0·5818	1·5	279·64
Nach Absorption der CO_2 .	454·90	0·5581	1·2	252·79

	Gefunden.	Berechnet.
Angewandtes Gas . . .	14·00	13·64
Contraction	34·14	34·09
Gebildete Kohlensäure .	26·85	27·27.

Mit dem Absorptiometer wurden folgende Daten erhalten:

Nr. des Versuches.	Temp. C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 17) berechnet.	Differenz.
1	2·0	0·087576	0·087741	— 0·000165
2	6·2	0·074754	0·075064	— 0·000310
3	8·3	0·068751	0·069556	— 0·000195
4	15·5	0·054888	0·054878	+ 0·000010
5	21·5	0·045589	0·047617	— 0·002028

Aus dem Mittel der Versuche 1, 2, 3; 2, 3, 4 und 3, 4, 5 ergiebt sich die Interpolationsformel:

17) $c = 0{\cdot}094556 - 0{\cdot}0035324\,t + 0{\cdot}00006278\,t^2$.

12. Oelbildendes Gas in Wasser.

Das Gas war unter den bekannten Vorsichtsmassregeln aus Alkohol und Schwefelsäure dargestellt. Um es von Alkohol und Aetherdampf und von Spuren anderer, mit dem Elayl polymerer Kohlenwasserstoffe zu befreien, wurde dasselbe vermittelst einer Coakkugel mit concentrirter, nicht rauchender Schwefelsäure, bis etwa die Hälfte davon absorbirt war, behandelt und endlich noch längere Zeit mit einer Kalikugel in Berührung gelassen. Es erwies sich der nachstehenden Analyse zufolge als rein.

	Vol.	^{0} C.	Druck in Metern.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Anfängliches Gasvolumen . .	36·7	12·0	0·2443	8·64
Nach Zusatz von Luft . . .	311·2	12·0	0·5183	154·52
Nach Zusatz von Sauerstoff .	339·8	12·5	0·5462	177·48
Nach der Explosion	318·0	12·0	0·5261	160·26
Nach Absorp. d. Kohlensäure	290·1	11·2	0·5130	142·96

	Gefunden.	Berechnet.
Angewandtes Gas . . .	8·64	8·61
Gebildete Kohlensäure .	17·31	17·22
Contraction	17·22	17·22

Die absorptiometrischen Versuche gaben:

Nr. des Versuches.	^{0} C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 18) berechnet.	Differenz.
1	4·6	0·21870	0·21824	+ 0·00046
2	9·6	0·18398	0·18592	— 0·00194
3	14·0	0·16673	0·16525	+ 0·00148
4	18·0	0·15324	0·15278	+ 0·00046
5	20·6	0·14597	0·14791	— 0·00194

Nimmt man das Mittel aus 1, 2, 3 und 2, 3, 4 und 3, 4, 5, so ergiebt sich die Interpolationsformel:

18) $c = 0{\cdot}25629 - 0{\cdot}00913631\,t + 0{\cdot}000188108\,t^2$.

13. Oelbildendes Gas in Alkohol.

Nr. des Versuches.	^{0} C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 19) berechnet.	Differenz.
1	0·8	3·5344	3·5484	+ 0·0140
2	5·4	3·3109	3·3033	— 0·0076
3	10·9	3·0431	3·0469	+ 0·0038
4	15·4	2·8645	2·8679	+ 0·0034
5	19·3	2·7302	2·7348	+ 0·0046
6	23·8	2·6048	2·6072	+ 0·0024

Aus dem Mittel von 1, 2; 3, 4 und 5, 6 erhält man die Interpolationsformel:

19) $c = 3{\cdot}59498 - 0{\cdot}057716\,t + 0{\cdot}0006812\,t^2$.

14. Kohlensäure in Wasser.

Zur Darstellung dieses Gases wurde Kreide mit reiner concentrirter Schwefelsäure übergossen und dem Gemische einige Tropfen Wasser hinzugefügt. Das sich auf solche Weise vollkommen stetig entwickelnde Gas wurde noch durch ausgekochtes Wasser gewaschen. Der Versuch gab:

Nr. des Versuches.	^{0} C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 20) berechnet.	Differenz.
1	4·4	1·4698	1·4584	+ 0·0114
2	8·4	1·2426	1·2607	— 0·0181
3	13·8	1·0654	1·0385	+ 0·0269
4	16·6	0·9692	0·9610	+ 0·0082
5	19·1	0·8963	0·9134	— 0·0171
6	22·4	0·8642	0·8852	— 0·0183

Bildet man drei Gleichungen aus dem Mittel von 1, 2, 3, 4 von 2, 3, 4, und 3, 4, 5, 6, so erhält man die Interpolationsformel:

20) $c = 1{\cdot}7967 - 0{\cdot}07761\,t + 0{\cdot}0016424\,t^2$.

15. Kohlensäure in Alkohol.

Nr. des Versuches.	^{0} C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 21) berechnet.	Differenz.
1	3·2	4·0442	4·0416	— 0·0026
2	6·8	3·7374	3·7480	+ 0·0106
3	10·4	3·4875	3·4866	— 0·0009
4	14·2	3·2357	3·2457	+ 0·0100
5	18·0	3·0391	3·0402	+ 0·0011
6	22·6	2·8277	2·8396	+ 0·0119

Das Mittel aus 1, 2; 3, 4 und 5, 6 giebt die Interpolationsformel:

$$21) \quad c = 4{\cdot}32955 - 0{\cdot}09395\,t + 0{\cdot}00124\,t^2.$$

16. Sauerstoff in Wasser.

Sauerstoffgas, auf gewöhnliche Weise aus reinem chlorsauren Kali dargestellt, gab:

Nr. des Versuches.	^{0} C.	Coefficient.
1	6·0	0·04609
2	8·3	0·04186
3	11·6	0·03921
4	18·1	0·03715
5	22·8	0·03415

Da sich das Wasser bei dem Schütteln im Absorptiometer unter Absatz einer schwarzen pulverförmigen Substanz trübte, so war zu befürchten, dass eine Oxydation der im Quecksilber gelösten Metalle auf Kosten des im Wasser enthaltenen Sauerstoffes stattgefunden hatte, wodurch der Coefficient hätte zu gross gefunden werden müssen. Das zu dem Versuche dienende Quecksilber wurde daher so weit von fremden Metallen gereinigt, als dies überhaupt durch wiederholtes längeres Behandeln mit concentrirter Salpetersäure möglich ist. Bei Wiederholung des Versuches mit dem so gereinigten Quecksilber ergab sich:

Nr. des Versuches.	^{0} C.	Coefficient.	Differenz.
1	19·4	0·03109	+ 0·00090
2	19·6	0·03199	+ 0·00003
3	19·4	0·03202	+ 0·00052
4	19·5	0·03254	— 0·00009
5	19·5	0·03245	+ 0·00047
6	19·5	0·03292	+ 0·00221
7	19·0	0·03513	— 0·00057
8	19·0	0·03456	

Der Versuch gab daher in der That einen etwas kleineren Absorptionscoefficienten. Allein trotz der sorgfältigen Reinigung des Quecksilbers zeigte sich doch immer noch jene schwarze Trübung, die sich bei fortgesetztem Schütteln merklich vermehrte. Dieser Umstand und das stetige Wachsen des wiederholt bei ein und derselben Temperatur bestimmten Absorptionscoefficienten zeigt zur

Genüge, dass auf diesem Wege keine zuverlässigen Resultate zu gewinnen sind. Ich habe es daher vorgezogen, den Werth des Absorptionscoefficienten auf indirecte Weise zu bestimmen.

Leitet man atmosphärische Luft, welche völlig von Kohlensäure und Ammoniak befreit ist, durch h Volumina ausgekochtes Wasser, so ergiebt sich die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs V_0 und des aufgenommenen Stickstoffs V_n aus den früher entwickelten Gleichungen 3):

$$V_0 = \frac{\alpha_1 h P v_1}{0{\cdot}76\ (v_1 + v_2)}; \qquad V_n = \frac{\alpha_2 h P v_2}{0{\cdot}76\ (v_1 + v_2)}.$$

Dividirt man die erste dieser Gleichungen durch die zweite, so erhält man:

$$\alpha_1 = \frac{V_1 v_2}{V_n v_1} \alpha_2.$$

Da die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, d. h. das Verhältniss $\frac{v_2}{v_1}$, sowie der Absorptionscoefficient des Stickstoffs α_2 bekannt ist, so braucht man nur noch das Verhältniss $\frac{V_1}{V_n}$ oder die Zusammensetzung der vom Wasser bei einer bestimmten Temperatur aufgenommenen Luft zu kennen, um daraus α_1 oder den Absorptionscoefficienten des Sauerstoffs zu berechnen. Die Elemente zu dieser Rechnung ergeben sich aus den nachstehenden Versuchen. Die von Kohlensäure und Ammoniak völlig befreite Luft strich einen halben Tag lang in einem starken anhaltenden Strome durch das zuvor ausgekochte Wasser, dessen Temperatur in einem Wasserbade constant erhalten wurde. Auf die Reinigung des Wassers muss die grösste Sorgfalt verwendet werden. Es darf namentlich nicht aus einer Blase destillirt sein, in der jemals zuvor organische Substanzen behandelt worden sind. Die Spuren flüchtiger

organischer Körper, welche es in einem solchen Falle aufnimmt, reichen hin, einen Theil des absorbirten Sauerstoffs in Kohlensäure zu verwandeln. Man muss sich daher stets durch einen besonderen Versuch überzeugen, ob die ausgekochte Luft kohlensäurefrei ist. Die Gewinnung der in dem Wasser enthaltenen Gase geschah nach einer Methode, deren ich mich bei meinen Untersuchungen über die isländischen Quellengase bedient habe, und die im ersten Abschnitt Seite 16 näher beschrieben ist.

Luft aus Wasser bei 1° C. gesättigt.

	Vol.	Druck in Metern.	° C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Angewandtes Gas . .	216·85	0·2644	9·7	55·374
+ Wasserstoff . . .	376·16	0·4170	9·8	151·414
Nach der Explosion .	289·83	0·3340	9·9	93·420

Sauerstoff . . .	34·91
Stickstoff . . .	65·09
	100·00

Luft aus Wasser bei 13° C. gesättigt.

	Vol.	Druck in Metern.	° C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Angewandtes Gas . .	165·99	0·2198	9·0	53·324
+ Wasserstoff . . .	346·28	0·3914	9·5	130·994
Nach der Explosion .	288·78	0·3371	9·2	94·180

Sauerstoff . . .	34·73
Stickstoff . . .	65·27
	100·00

Luft aus Wasser bei 23° C. gesättigt.

	Vol.	Druck in Metern.	° C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Angewandtes Gas . .	206·67	0·2577	9·3	51·497
+ Wasserstoff . . .	400·29	0·4437	9·2	171·828
Nach der Explosion .	323·95	0·3746	8·7	117·608

Sauerstoff . . .	35·08
Stickstoff . . .	64·92
	100·00

Man sieht, dass die Zusammensetzung der bei verschiedenen Temperaturen vom Wasser absorbirten Luft stets dieselbe bleibt. Sie beträgt im Mittel:

Sauerstoff . .	$34·91 = V_1$
Stickstoff . . .	$65·09 = V_n$
	100·00

Es folgt daraus, dass die Curve, welche die mit abnehmender Temperatur zunehmenden Absorptionscoefficienten des Sauerstoffs ausdrückt, der entsprechenden Curve des Stickstoffs parallel läuft.

Nimmt man für die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft an:

Sauerstoff . .	$0·2096 = v_1$
Stickstoff . .	$0·7904 = v_2$
	1·0000

und substituirt man die Werthe von V_1, V_n, v_1, v_2 in obige Gleichung, so erhält man, wenn α_2 den Absorptionscoefficienten des Stickstoffs bezeichnet, für den Absorptionscoefficienten des Sauerstoffs:

$$22) \quad \alpha_1 = 2{\cdot}0225\ \alpha_2.$$

17. Sauerstoff in Alkohol.

Da der von Alkohol absorbirte Sauerstoff kaum merklich oxydirend auf die im Quecksilber gewöhnlich enthaltenen Metalle einwirkt, so bestimmte Dr. Carius die Absorptionscoefficienten auf gewöhnliche Weise im Absorptiometer.

Nr. des Versuches.	^{0} C.	Coefficient gefunden.	Abweichung vom Mittel.
1	1·0	0·28389	— 0·00008
2	4·5	0·28588	+ 0·00191
3	9·8	0·28439	+ 0·00042
4	14·2	0·28122	— 0·00275
5	18·8	0·28373	— 0·00024
6	23·1	0·28469	+ 0·00072

Der Absorptionscoefficient des Sauerstoffs für Alkohol ist daher für alle Temperaturen zwischen 0^0 und 24^0 gleich.

18. Stickoxydul in Wasser.

Die Versuche wurden mit einem aus reinem salpetersauren Ammoniak bereiteten Gase angestellt:

Nr. des Versuches.	^{0}C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 23) berechnet.	Differenz.
1	2·5	1·1942	1·1962	+ 0·0020
2	8·2	0·9700	0·9791	+ 0·0091
3	12·0	0·8432	0·8588	+ 0·0156
4	16·2	0·7477	0·7489	+ 0·0012
5	20·0	0·6744	0·6700	— 0·0044
6	24·0	0·6024	0·6082	+ 0·0058

Aus den Mitteln von 1, 2; 3, 4 und 5, 6 erhält man die Interpolationsformel:

23) $c = 1{\cdot}30521 - 0{\cdot}045362\,t + 0{\cdot}0006843\,t^2$.

19. Stickoxydul in Alkohol.

Nr. des Versuches.	^{0}C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 24) berechnet.	Differenz.
1	2·3	4·0262	4·0207	— 0·0055
2	7·0	3·7069	3·7192	+ 0·0123
3	11·6	3·4219	3·4501	+ 0·0282
4	18·2	3·1105	3·1092	— 0·0013
5	23·0	2·8861	2·8944	+ 0·0083

Das Mittel der Versuche 1, 2; 2, 3, 4 und 4, 5 giebt die Interpolationsformel:

24) $c = 4{\cdot}17805 - 0{\cdot}069816\,t + 0{\cdot}000609\,t^2$.

20. Stickoxyd in Alkohol.

Um Stickoxyd rein zu erhalten, leitet man dasselbe in eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol. Die auf diese Art erhaltene Lösung giebt bei dem Erhitzen, wenn sie frisch bereitet und concentrirt angewandt wird, ein reines Gas, das, wenn man nur die zuerst entweichenden Antheile auffängt, stets frei von Stickstoffoxydul und Stickstoff ist.

Nr. des Versuches.	^{0} C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 25) berechnet.	Differenz.
1	2·0	0·30895	0·30928	+ 0·00033
2	6·0	0·29684	0·29690	+ 0·00006
3	11·8	0·28162	0·28174	+ 0·00012
4	16·0	0·27250	0·27281	+ 0·00031
5	20·0	0·26573	0·26592	+ 0·00019
6	24·2	0·26014	0·26038	+ 0·00024

Aus den Versuchen 1, 2; 3, 4 und 5, 6 ergiebt sich die Interpolationsformel:

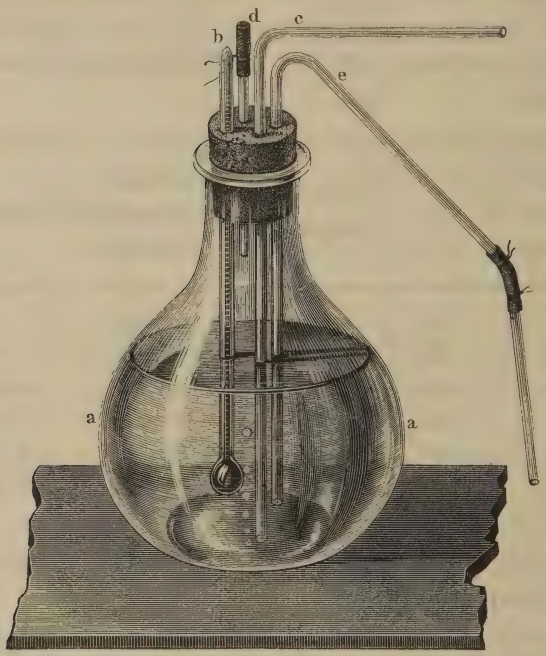
25) $c = 0{\cdot}31606 - 0{\cdot}003487\,t + 0{\cdot}00004\,t^2$.

21. Schwefelwasserstoff in Alkohol.

Zur Bestimmung der Absorptionscoefficienten solcher Gase, welche das Quecksilber angreifen, oder von Wasser in unverhältnissmässig grosser Menge verschluckt werden, lässt sich das Absorptiometer nicht anwenden. Bei

Schwefelwasserstoff, welcher bei Gegenwart von Alkohol durch Quecksilber zersetzt wird, muss daher eine andere Methode befolgt werden. Der einfachste Weg besteht darin, dass man den Alkohol bei constant erhaltenen Temperaturen unter einem gemessenen Drucke mit Schwefelwasserstoff sättigt und das absorbirte Gas auf chemischem

Fig. 56.



Wege bestimmt. Die Sättigung geschieht am besten in dem Apparate Fig. 56, dessen sich Dr. Schönfeld und Dr. Carius bei der Bestimmung der im Nachfolgenden mitgetheilten Absorptionscoefficienten bedient haben.

Die den zu sättigenden ausgekochten Alkohol enthaltende Digerirflasche *aa* ist mit einem vierfach durchbohr-

ten luftdicht schliessenden Kork verschlossen. Die erste Durchbohrung umschliesst das in die Flüssigkeit hinabreichende Thermometer *b*, die zweite enthält das bis auf den Boden der Flasche hinabreichende Gaszuleitungsrohr *c*, in der dritten steckt ein kurzes Gasableitungsrohr *d*, auf welchem sich ein Kautschukröhrchen befindet, und durch die vierte Durchbohrung endlich ist ein in der Tiefe der Flüssigkeit mündendes Heberrohr *e* geführt. Wird durch das Zuleitungsrohr *c* mit Wasser gewaschenes, aus verdünnter Schwefelsäure und Schwefeleisen bereitetes Schwefelwasserstoffgas zwei Stunden lang durch die Flüssigkeit der Flasche geleitet, während dieselbe in einem Wasserbade von constanter Temperatur sich befindet, so darf man annehmen, dass der Sättigungspunkt erreicht ist. Man verschliesst dann, während das Gas noch in den Apparat strömt, die Kautschukröhre bei *d* mit einem Glasstäbchen. Die dadurch bewirkte geringe Druckvermehrung im Inneren der Flasche treibt die gesättigte Flüssigkeit durch das Heberrohr *e* aus. Man leitet dieselbe auf den Boden einer Messflasche und lässt sie eine Zeitlang aus dem Halse der Messflasche überfliessen, um die bei dem Anfüllen mit der Luft in Berührung gewesenen Schichten durch die am Boden nachfliessenden noch nicht mit Luft in Berührung gewesenen zu verdrängen. Die rasch mit ihrem Glasstöpsel verschlossene Messflasche wird dann in eine Kupferchloridlösung entleert und der Schwefel des gefällten Schwefelkupfers auf die gewöhnliche Weise als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Nennt man die Menge des erhaltenen schwefelsauren Baryts A, das Volumen der Messflasche in Cubikcentimetern h, den bei der Sättigung der Flüssigkeit beobachteten Barometerstand P und das specifische Gewicht des Schwefelwasserstoffs s, so ergiebt sich der

für die Temperatur der Sättigung gesuchte Absorptionscoefficient a aus der leicht verständlichen Formel:

$$a = A \frac{(HS) \cdot 773 \cdot 0{\cdot}76}{(BaSO_4) \cdot s \cdot P \cdot h}.$$

Aus den auf diese Weise berechneten Versuchen ergab sich für Schwefelwasserstoff in Alkohol:

Nr. des Versuches.	° C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 26) berechnet.	Differenz.
1	1·0	17·367	17·242	— 0·125
2	4·0	15·198	15·373	+ 0·175
3	7·5	13·246	13·343	+ 0·097
4	10·6	11·446	11·680	+ 0·234
5	17·6	8·225	8·393	+ 0·168
6	22·0	6·624	6·659	+ 0·035

Aus den Mitteln von 1, 2, 3; 2, 3, 4, 5 und 4, 5, 6 erhält man die Interpolationsformel:

$$26) \quad c = 17{\cdot}891 - 0{\cdot}65598\, t + 0{\cdot}00661\, t^2.$$

22. Schwefelwasserstoff in Wasser.

Die mit Wasser in derselben Weise wie mit Alkohol ausgeführten Versuche gaben folgende Resultate:

Nr. des Versuches.	° C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 27) berechnet.	Differenz.
1	2·0	4·2373	4·2053	— 0·0320
2	9·8	3·5446	3·6006	+ 0·0560
3	14·6	3·2651	3·2599	— 0·0052
4	19·0	2·9050	2·9687	+ 0·0637
5	23·0	2·7415	2·7215	— 0·0200
6	27·8	2·3735	2·4470	+ 0·0735
7	35·6	1·9972	2·0521	+ 0·0549
8	43·3	1·7142	1·7244	+ 0·0102

Die Mittel aus den Versuchen 1, 2, 3, 4; 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 5, 6, 7, 8 geben die Interpolationsformel:

27) $c = 4{\cdot}3706 - 0{\cdot}083687\,t + 0{\cdot}0005213\,t^2$.

23. Ammoniak in Wasser.

Roscoe und Dittmar sowie Sims und Watts haben die Absorptionsverhältnisse des Ammoniaks und der schwefeligen Säure mit grosser Sorgfalt untersucht und gefunden, dass bei diesen in so hohem Grade absorbirbaren Gasen das Absorptionsgesetz in seinem ganzen Umfange erst in Temperaturen gültig ist, welche bei der schwefeligen Säure oberhalb 40 bis 50° C. und bei dem Ammoniak über 100° C. liegen. Diese Thatsache erhellt aus folgender Tabelle *).

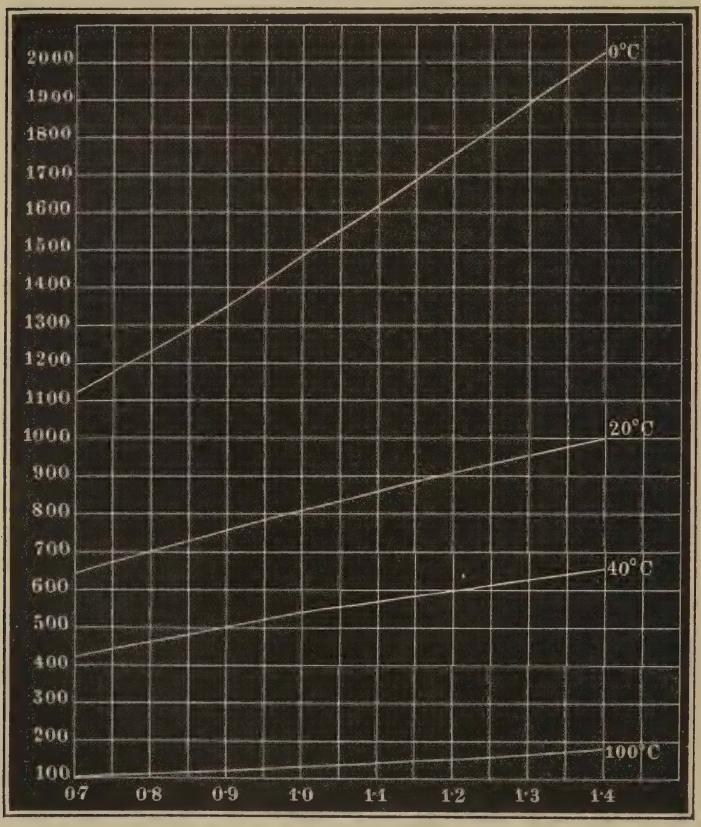
Druck	Volumina Ammoniak in 1 Volumen Wasser			
I.	II. bei 0° C.	III. bei 20° C.	IV. bei 40° C.	V. bei 100° C.
0·700 m	1114·0	645·2	419·6	89·17
0·800	1228·0	701·7	457·6	102·3
0·900	1349·0	752·6	495·7	115·4
1·00	1477·0	803·9	529·8	125·9
1·10	1613·0	853·7	557·3	139·0
1·20	1752·0	898·2	583·5	150·8
1·30	1891·0	946·6	607·1	163·9
1·40	2031·0	997·9	628·1	177·0

Werden die von der Volumeneinheit des Wassers absorbirten Ammoniakvolumina in Columne II., III., IV., V.

*) Liebig's Ann. Bd. 118, S. 347.

als Ordinaten auf die ihnen entsprechenden als Abscissen genommenen Drucke bezogen, so fordert das Absorptionsgesetz, dass die Ordinaten eine gerade Linie geben. Die nachstehenden aus obiger Tabelle construirten Curven, Fig. 57,

Fig. 57.



zeigen, dass diese Forderung erst bei nahe an 100° C., nicht aber bei niederen Temperaturen erfüllt ist.

24. Schwefelige Säure in Wasser.

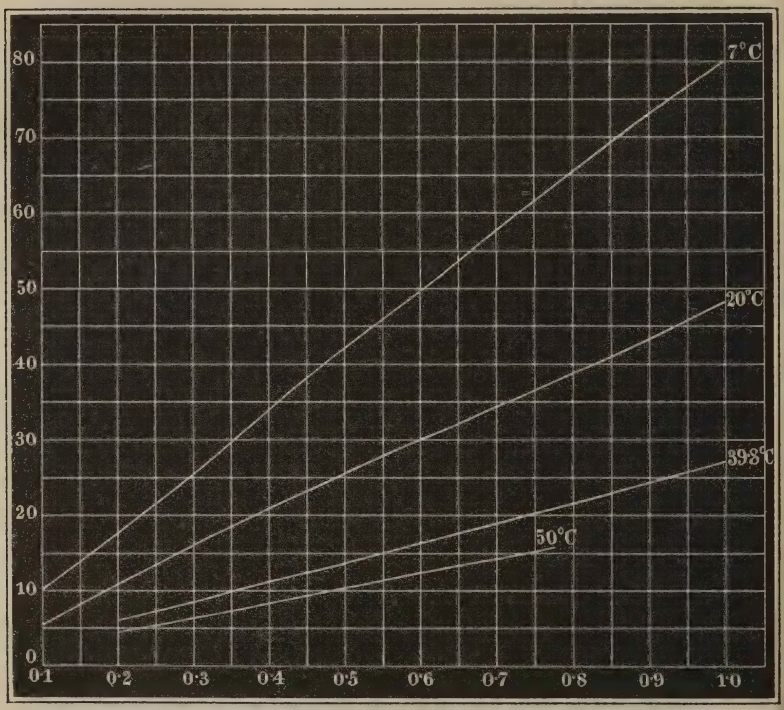
Schwefelige Säure verhält sich nach Untersuchungen, welche Sims in Roscoe's Laboratorium ausgeführt hat, dem Ammoniak ganz analog: bei Temperaturen unter 50° C. findet keine dem Drucke proportionale Absorption statt; oberhalb dieser Temperatur aber beginnt das Gas dem Absorptionsgesetz zu gehorchen, wie man aus folgender Tabelle ersieht, welche in Columne I. den Quecksilberdruck in Metern und in II., III., IV., V. das für diese Drucke von der Volumeneinheit der Flüssigkeit absorbirte Gasvolumen angiebt.

Druck	Volumina schwefeliger Säure in 1 Volumen Wasser			
I.	II. bei 7·0° C.	III. bei 20·0° C.	IV. bei 39·8° C.	V. bei 50·0° C.
0·100	9·421	5·69	—	—
0·200	17·59	10·62	5·675	4·156
0·300	25·59	15·34	8·368	—
0·400	33·51	20·56	11·03	8·275
0·500	41·42	24·67	13·67	—
0·600	49·20	29·14	16·29	12·36
0·700	56·98	33·64	—	—
0·760	61·65	36·43	20·50	15·62
0·800	64·74	38·32	21·58	—
1·000	80·01	47·85	26·84	—

Fig. 58 (a. f. S.) lässt deutlich erkennen, dass eine mit dem Drucke proportional wachsende Absorption nur erst bei 50° C. erfolgt, bei niederen Temperaturen aber nicht

unerhebliche Abweichungen von dieser Proportionalität stattfinden.

Fig. 58.



25. Schwefelige Säure in Alkohol.

Der zu den Versuchen benutzte reine Alkohol vom specifischen Gewicht 0·792 wurde, wie bei dem Schwefelwasserstoff angegeben, mit schwefeliger Säure gesättigt, die aus reiner Schwefelsäure und Kupferspänen bereitet und sorgfältig gewaschen war. Um das Gewicht der

schwefeligen Säure in den gesättigten Flüssigkeiten zu erhalten, wurde ein abgemessenes Volumen derselben mit so viel ausgekochtem Wasser verdünnt, dass 10000 Gewichtstheile Flüssigkeit weniger als 4 Gewichtstheile der Säure enthielten, und der Säuregehalt in dieser Flüssigkeit durch Jodtitrirung ermittelt.

Beträgt das Gewicht eines absorbirten Gases nur einen kleinen Bruchtheil von dem Gewichte der absorbirenden Flüssigkeit, so kann man ohne merklichen Fehler das Volumen der mit Gas gesättigten Flüssigkeit ihrem Volumen vor der Sättigung gleichsetzen. Bei Flüssigkeiten dagegen, welche so viel Gas absorbiren, dass deren specifisches Gewicht merklich geändert wird, ist dies nicht gestattet. Man muss in diesem Falle das den Sättigungsgraden entsprechende specifische Gewicht bestimmen und mit Hülfe desselben aus dem Volumen der gesättigten Flüssigkeit das Volumen berechnen, welches die Flüssigkeit vor der Gasaufnahme gehabt haben würde.

Es seien zunächst in dem bei t^0 C. und P Druck gesättigten, in Cubikcentimetern gemessenen, mit V bezeichneten Alkoholvolumen p Gramm schwefeliger Säure durch den Versuch gefunden; es sei ferner das specifische Gewicht der gasförmigen schwefeligen Säure s, das des gesättigten Alkohols s_1, das des reinen Alkohols vor der Sättigung s_2, so ergiebt sich der Absorptionscoefficient, d. h. das bei t^0 C. und 0·76 m Quecksilberdruck mit 1 Vol. reinen Alkohols verbindbare Gasvolumen aus folgender Betrachtung: Das abgemessene gesättigte Alkoholvolumen V wiegt Vs_1, das darin mit der schwefeligen Säure verbundene Volumen reinen Alkohols wiegt demnach $(Vs_1 - p)$ und nimmt das Volumen $\frac{Vs_1 - p}{s_2}$ ein. Dies

Volumen reinen Alkohols hat aber $\frac{773\,p}{s}$ Volumina schwefelige Säure aufgenommen. 1 Cubikcentimeter Alkohol nimmt daher, bei P Druck und t Sättigungstemperatur $\frac{773\,p s_2}{s(Vs_1 - p)}$ Cubikcentimeter des Gases auf.

Der Absorptionscoefficient c oder das bei der Sättigungstemperatur t^0 C. und dem Drucke 0·76 von einem Volumen reinen Alkohols aufgenommene Volumen schwefeliger Säure beträgt daher:

$$28) \quad c = \frac{0{\cdot}76 \,.\, 773 \,.\, p \,.\, s_2}{P\,(Vs_1 - p)\,s}.$$

Um c berechnen zu können, mussten daher zunächst die specifischen Gewichte der zu den Versuchen verwandten gesättigten Alkoholvolumina bestimmt werden. Zu dieser Bestimmung dienten folgende Versuche:

Nr. des Versuches.	Sättigungstemperatur ° C.	Specif. Gewicht der erhaltenen Lösung.	Mittel s_1	Specif. Gewicht nach Formel 29).	Differenz.
1	4·0	1·0664 1·0580	1·0622	1·0671	+ 0·0049
2	11·6	0·9846 0·9914	0·9880	0·9906	+ 0·0026
3	16·0	0·9490 0·9564	0·9527	0·9597	+ 0·0070
4	20·1	0·9370 0·9434	0·9402	0·9400	— 0·0002
5	23·5	0·9242 0·9322	0·9282	0·9302	+ 0·0020

Das Mittel von 1, 2; 2, 3, 4 und 4, 5 führt auf die Interpolationsformel:

29) $s_1 = 1{\cdot}11937 - 0{\cdot}014091\,t + 0{\cdot}000257\,t^2$.

Mit Hülfe derselben wurde die nachstehende Tabelle berechnet:

Sättigungs-temperatur ^{0}C.	Specif. Gewicht s_1	Differenz.	Sättigungs-temperatur ^{0}C.	Specif. Gewicht s_1	Differenz.
0	1·1194		13	0·9796	0·0077
		0·0139			0·0071
1	1·1055		14	0·9725	
		0·0133			0·0067
2	1·0922		15	0·9658	
		0·0128			0·0061
3	1·0794		16	0·9597	
		0·0123			0·0056
4	1·0671		17	0·9541	
		0·0118			0·0051
5	1·0553		18	0·9490	
		0·0112			0·0046
6	1·0441		19	0·9444	
		0·0108			0·0040
7	1·0333		20	0·9404	
		0·0102			0·0036
8	1·0231		21	0·9368	
		0·0097			0·0030
9	1·0134		22	0·9338	
		0·0092			0·0026
10	1·0042		23	0·9312	
		0·0087			0·0020
11	0·9955		24	0·9292	
		0·0082			0·0015
12	0·9873		25	0·9277	

Aus dieser Tabelle ergeben sich durch Interpolation die zur Berechnung nöthigen Werthe von s_1. Die übrigen Elemente sind folgenden Absorptionsversuchen entnommen:

Nr. des Versuches.	t ° C.	P	p	s_1	
1	3·2	0·7576	2·1677	1·0769	
2	5·8	0·7458	1·9432	1·0463	
3	11·0	0·7566	1·5663	0·9955	$V = 4·00$
4	14·0	0·7510	1·3678	0·9725	$s_2 = 0·792$
5	17·0	0·7558	1·2259	0·9541	
6	20·0	0·7438	1·0920	0·9404	
7	24·4	0·7536	0·9698	0·9286	

Durch Substitution dieser Werthe in die Formel 28) erhält man:

Nr. des Versuches.	° C.	Coefficient gefunden.	Coefficient nach Formel 30) berechnet.	Differenz.
1	3·2	276·62	277·57	— 0·95
2	5·8	240·72	240·81	— 0·09
3	11·0	177·84	179·91	— 2·07
4	14·0	149·29	152·45	— 3·16
5	17·0	130·12	130·61	— 0·49
6	20·0	114·48	114·38	+ 0·10
7	24·4	97·54	100·75	— 3·21

Die Interpolationsformel für diese Versuche wurde aus den Mitteln von 1, 2; 3, 4, 5 und 6, 7 berechnet:

$$30) \quad c = 328·62 - 16·95\,t + 0·3119\,t^2.$$

Nach dem Verhalten der schwefeligen Säure gegen Wasser wird man kaum erwarten dürfen, bei den Lösungen

dieser Gase in Alkohol eine Proportionalität zwischen Druck und absorbirter Gasmenge anders als in höheren Temperaturen anzutreffen. Ehe nicht die Temperaturgrenze, bei welcher eine solche Proportionalität eintritt, näher bestimmt ist, können bei Rechnungen, die sich auf das Absorptionsgesetz stützen, die vorstehenden Werthe nicht benutzt werden.

26. Chlor in Wasser.

Aus Untersuchungen von Roscoe hat sich ergeben, dass auch Lösungen des Chlors in Wasser bei Temperaturen, wie sie in der Atmosphäre vorkommen, dem Absorptionsgesetz namentlich in Beziehung auf partiare Drucke nicht gehorchen. So lange noch nicht ermittelt ist, ob auch bei diesem Gase das Gesetz in höheren Temperaturen, wie beim Ammoniak und der schwefeligen Säure, Geltung findet, genügen die bis jetzt vorliegenden Versuche über Chlorabsorption nicht, um daraus die Werthe der Absorptionscoefficienten mit Sicherheit abzuleiten.

27. Atmosphärische Luft.

Wir haben oben gesehen, dass das relative Verhältniss, in welchem die Bestandtheile eines Gasgemisches von Wasser absorbirt werden, nicht allein von dem Absorptionscoefficienten der betreffenden Gemengtheile abhängt, sondern auch von dem relativen Verhältnisse, in dem dieselben miteinander gemischt sind. Wenn die Absorptionscoefficienten verschieden sind, so treten die Bestandtheile in einem anderen Verhältniss in das Wasser über, als in welchem sie das Gemisch zusammensetzen. Dieses letztere

erleidet daher selbst eine Aenderung seiner Zusammensetzung, die mit dem Massenverhältniss des Wassers zum Gase veränderlich ist. Aus diesem Grunde lässt sich der Absorptionscoefficient eines gemischten Gases aus dem blossen relativen Verhältnisse der Gemengtheile und deren Absorptionscoefficienten nur dann berechnen, wenn die Masse des Gases gegen die Masse der absorbirenden Flüssigkeit so gross ist, dass die durch die Absorption selbst bedingte Aenderung in der Zusammensetzung des Gasrückstandes als verschwindend klein betrachtet werden kann. Es kann daher von einem Absorptionscoefficienten der atmosphärischen Luft nur insofern die Rede sein, als es sich um Absorptionserscheinungen handelt, bei welchen dieser Bedingung Genüge geleistet wird.

Nimmt man als mittlere Zusammensetzung der Atmosphäre in der Volumeneinheit an:

Sauerstoff . .	$0{\cdot}2096 = v_1$
Stickstoff . . .	$0{\cdot}7904 = v_2$
	$1{\cdot}0000,$

so ergiebt sich der gesuchte Coefficient l für Luft in Wasser, wenn man in der aus den S. 164 angeführten Formeln hergeleiteten Gleichung:

$$V_0 + V_n = \frac{hP\alpha_1 v_1}{0{\cdot}76\ (v_1 + v_2)} + \frac{hP\alpha_2 v_2}{0{\cdot}76\ (v_1 + v_2)}$$

$h = 1$ und $P = 0{\cdot}76$ setzt:

$$l = 0{\cdot}2096\,\alpha_1 + 0{\cdot}7904\,\alpha_2.$$

B. Absorptiometrische Analyse.

Erst nachdem die Absorptionscoefficienten einer Reihe von Gasen durch die vorhergehenden Untersuchungen

festgestellt waren, ergab sich die Möglichkeit, das Absorptionsgesetz für praktische Zwecke nutzbar zu machen.

Lässt man bei gleichbleibender Temperatur dasselbe Volumen eines einfachen Gases, dessen Absorptionscoefficient α ist, ein Mal unter dem Drucke P und ein anderes Mal unter dem Drucke P_1 von ein und derselben Wassermasse h absorbiren, so sind nach Formel 2) die unter den Drucken P und P_1 absorbirten Gasvolumina:

$$g = \frac{\alpha P h}{0{\cdot}76} \text{ und } g_1 = \frac{\alpha P_1 h}{0{\cdot}76}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{g}{g_1} = \frac{P}{P_1}.$$

Die nachstehenden, mit dem Absorptiometer ausgeführten Versuche zeigen in der That, dass innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler die von derselben Wassermasse bei derselben Temperatur absorbirten Kohlensäurevolumina g mit den ihnen zugehörigen Pressungen P proportional wachsen.

Kohlensäure bei 19·9° C.

Nr.	P	g	$\frac{P}{P_1}$	$\frac{g}{g_1}$
1	0·7255	38·61	—	—
2	0·5245	27·24	1·38	1·42
3	0·5237	27·08	1·39	1·43
4	0·5231	27·28	1·39	1·42

Kohlensäure bei 3·2° C.

Nr.	P	g	$\frac{P}{P_1}$	$\frac{g}{g_1}$
1	0·5244	31·41	—	—
2	0·6467	38·66	0·8109	0·8125
3	0·6470	38·49	0·8105	0·8161

Besser noch lässt sich diese Proportionalität zwischen den absorbirten Gasmengen und den auf ihnen lastenden Pressungen da nachweisen, wo es sich um partiaren Druck handelt, d. h. wo die Druckänderung eines Gases durch Verdünnung mit einem anderen bewirkt wird. Die Formel 7):

$$\frac{x}{x+y} = \frac{W-B}{A-B} \cdot \frac{A}{W},$$

giebt dazu ein bequemes Mittel an die Hand. Mit Hülfe derselben lässt sich die Zusammensetzung eines aus zwei Gasen bestehenden Gemisches berechnen, wenn folgende Grössen bekannt sind: α_1 der Absorptionscoefficient des einen Gases; β_1 der des anderen; V das gemeinschaftliche Volumen beider Gase vor der Absorption unter dem Drucke P; V_1 das übrigbleibende Volumen nach der Absorption unter dem Drucke P_1; und endlich h das absorbirende Wasservolumen. Berechnet man daher die Zusammensetzung eines Gasgemenges aus diesen durch Beobachtung gefundenen Elementen und ergiebt die Rechnung eine Zusammensetzung, die mit der auf eudiometrischem Wege direct ermittelten übereinstimmt, so lässt sich daraus der Schluss ziehen, dass die der Formel zum Grunde

liegenden Prämissen richtig sind, und dass mithin das eben für totale Pressungen nachgewiesene Gesetz auch für partiare gültig ist.

Zu den nachstehenden Versuchen dienten Gemenge von Kohlensäure und Wasserstoff.

Erster Versuch.

Eudiometrische Bestimmung.

	Vol.	Druck.	^{0} C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Wasserstoff	120·6	0·7214	13·6	82·87
Nach Zusatz von Kohlensäure	129·4	0·7269	13·5	89·63

Zusammensetzung des Gases in der Einheit:

Wasserstoff . .	0·9246
Kohlensäure . .	0·0754
	1·0000

Absorptiometrische Analyse desselben Gases.

	Vol.	Druck.	^{0} C.	Vol. bei 0^0.
Angewandtes Gas . .	180·94	0·5368	15·4	171·29
Nach der Absorption	122·01	0·6809	5·5	119·61

Absorbirendes Wasservolumen . .	356·7
	356·1
Im Mittel . .	356·4

Hiernach ergeben sich folgende Rechnungselemente:

$$P = 0{\cdot}5368;\quad V = 171{\cdot}29;$$
$$P_1 = 0{\cdot}6809;\quad V_1 = 119{\cdot}61;$$
$$\alpha = 1{\cdot}4199;\quad \beta = 0{\cdot}0193;$$
$$h = 356{\cdot}4;$$

und daraus die Zusammensetzung:

	Absorptiometrisch.	Eudiometrisch.
Wasserstoff . .	0·9207	0·9246
Kohlensäure . .	0·0793	0·0754
	1·0000	1·0000

Mit Hülfe der Formeln:

$$u_1 = \frac{x}{x+y} = \frac{AB_1}{AB_1 + A_1B},$$
$$u = \frac{y}{x+y} = \frac{A_1B}{AB_1 + A_1B}$$

findet man die Zusammensetzung des Gasrückstandes, welcher nach der Absorption über dem Wasser zurückgeblieben ist:

Wasserstoff . .	0·9829
Kohlensäure . .	0·0171
	1·0000

Da sich das Gasgemenge nach beendigter Absorption unter dem Drucke $P_1 = 0{\cdot}6809$ m befand, so betrug bei diesem Versuche der partiare Druck der Kohlensäure:

$$uP_1 = 0{\cdot}0116 \text{ m},$$

der des Wasserstoffs aber:

$$u_1P_1 = 0{\cdot}6693 \text{ m}.$$

Zweiter Versuch.

Eudiometrische Bestimmung.

	Vol.	Druck.	^{0}C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Wasserstoff	62·2	0·6449	7·5	39·03
Nach Zulassung v. Kohlensäure	82·1	0·6649	6·4	53·34

Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff . .	0·7319
Kohlensäure . .	0·2681
	1·0000

Absorptiometrische Analyse desselben Gases.

	Vol. bei 0^0C.	Druck.	^{0}C.
Angewandtes Gas . . .	119·03	0·4951	6·8
Erste Absorption . . .	72·02	0·6116	5·1
Zweite Absorption . . .	60·39	0·7297	12·8
Dritte Absorption . . .	75·71	0·6020	23·3

Absorbirendes Wasservolumen:

206·83
206·61
206·61
207·11
Mittel 206·79

Daraus folgt für den ersten Absorptionsversuch:

$$P = 0{\cdot}4951; \quad V = 119{\cdot}03;$$
$$P_1 = 0{\cdot}6116; \quad V_1 = 72{\cdot}02;$$
$$\alpha = 1{\cdot}4434; \quad \beta = 0{\cdot}0193;$$
$$h = 206{\cdot}79;$$

für die zweite Absorption:

$$P = 0{\cdot}4951; \quad V = 119{\cdot}03;$$
$$P_1 = 0{\cdot}7297; \quad V_1 = 60{\cdot}39;$$
$$\alpha = 1{\cdot}0726; \quad \beta = 0{\cdot}0193;$$
$$h = 206{\cdot}79;$$

für die dritte Absorption:

$$P = 0{\cdot}4951; \quad V = 119{\cdot}03;$$
$$P_1 = 0{\cdot}6020; \quad V_1 = 75{\cdot}71;$$
$$\alpha = 0{\cdot}8555; \quad \beta = 0{\cdot}0193.$$
$$h = 206{\cdot}79;$$

Die Berechnung des ersten Absorptionsversuchs giebt daher:

	Absorptiometrisch.	Eudiometrisch.
Wasserstoff . .	0·7343	0·7319
Kohlensäure . .	0·2657	0·2681
	1·0000	1·0000

Ferner ist die aus der eudiometrischen Analyse berechnete Zusammensetzung des über dem absorbirenden Wasser bleibenden Gasrückstandes:

Kohlensäure . .	0·0699
Wasserstoff . .	0·9301
	1·0000

Daraus ergiebt sich der partiare Druck des Wasserstoffes zu 0·5688 m und der der Kohlensäure zu 0·04275 m.

Für den zweiten Absorptionsversuch erhält man:

	Absorptiometrisch.	Eudiometrisch.
Wasserstoff . .	0·7372	0·7319
Kohlensäure . .	0·2628	0·2681
	1·0000	1·0000

Ebenso für den Gasrückstand über der Absorptionsflüssigkeit:

Kohlensäure .	0·07712
Wasserstoff . .	0·92288
	1·00000

Daraus folgt der partiare Druck, unter dem die Absorption erfolgte:

Für die Kohlensäure	0·0563 m
und für den Wasserstoff . . .	0·6734 m.

Der dritte Absorptionsversuch führt auf die nachstehende Zusammensetzung:

	Absorptiometrisch.	Eudiometrisch.
Wasserstoff . .	0·7285	0·7319
Kohlensäure . .	0·2715	0·2681
	1·0000	1·0000

Dies entspricht einem Gasrückstand von der Zusammensetzung:

Kohlensäure . .	0·1036
Wasserstoff . .	0·8964
	1·0000

Der Druck der Kohlensäure ist hier 0·06236 m und der des Wasserstoffgases 0·5396 m.

Das mit der eudiometrischen Analyse verglichene Mittel aus diesen drei Bestimmungen ist demnach:

	Absorptiometr. Analyse.	Eudiometrische Analyse.
Kohlensäure . . .	73·33	73·19
Wasserstoff . . .	26·67	26·81
	100·00	100·00

Wie weit über die untersuchten Grenzen hinaus das Gesetz noch als gültig angesehen werden darf, lässt sich nicht a priori angeben. Dass auch hier, wie bei dem Mariotte'schen Gesetz, eine Grenze nachweisbar sein wird, über welche hinaus die Gesetzmässigkeit durch veränderte molekuläre Einflüsse getrübt erscheint, ist wohl nicht zu bezweifeln. Die durch die vorliegende Untersuchung festgestellten Grenzen der Genauigkeit reichen indess schon vollkommen hin, um einige nicht uninteressante Folgerungen an diesen Gegenstand knüpfen zu können. Namentlich gewinnt die Eudiometrie durch das Absorptionsgesetz einen ganz neuen Standpunkt, von dem aus es möglich wird, ohne alle chemischen Versuche nicht nur die gemengte oder einfache Beschaffenheit eines Gases, sondern auch die Natur der darin auftretenden Gemengtheile zu erkennen, ja sogar deren Mengenverhältniss festzustellen, wenn nur die Absorptionscoefficienten der betreffenden Gase ein- für allemal ermittelt sind. Um zu zeigen, wie eine solche absorptiometrische Messung als Reactionsmittel zur Erkennung von Gasen dienen kann, lasse ich einen Versuch mit Grubengas folgen, der zur Genüge darthut, dass selbst da noch Aufschlüsse zu erlangen sind, wo die Werthe der in der Rechnung auftretenden Absorptionscoefficienten nur wenig von einander differiren.

Man hat bisher, auf das Resultat eudiometrischer Analysen gestützt, das Gas, welches bei höheren Temperaturen aus der Einwirkung der Alkalihydrate auf essig-

saure Alkalien hervorgeht, für Grubengas gehalten. Obgleich diese Annahme kaum jemals in Zweifel gezogen ist, so entbehrt sie doch jedes positiven Beweises. Denn zwei Volumina Grubengas verhalten sich, wie Kolbe und Frankland gezeigt haben, bei der eudiometrischen Verbrennung genau wie zwei Volumina eines Gemenges von gleichen Raumtheilen Wasserstoff und Methyl. Beide geben auf ein Volumen Gas ein gleiches Volumen Kohlensäure und erfordern zu ihrer Verbrennung die doppelte Menge Sauerstoff. Die eudiometrische Analyse lässt es daher vollkommen unentschieden, ob das fragliche Gas aus essigsauren Alkalien als Grubengas, oder als ein Gemenge von Methyl und Wasserstoff anzusehen ist. Auf dem Wege der absorptiometrischen Analyse ist diese Frage leicht und sicher zu entscheiden. Gehen wir zunächst von der ersten Alternative aus, dass das fragliche Gas aus gleichen Volumen Methyl und Wasserstoff bestehe, so wird ein im Absorptiometer unter dem Drucke P bei der Temperatur t gemessenes Volumen V bei 0° C. und dem Drucke 0·76 bestehen aus:

$$\frac{^1/_2\, PV}{(1 + 0{\cdot}00366\, t)\ 0{\cdot}76} \text{ Methyl und}$$

$$\frac{^1/_2\, PV}{(1 + 0{\cdot}00366\, t)\ 0{\cdot}76} \text{ Wasserstoff.}$$

Behandelt man dieses Gas mit dem Wasservolumen h_1 und erhält man nach beendigter Absorption für das unabsorbirt gebliebene Gasvolumen den Werth V_1 bei dem Druck P_1 und der Temperatur t_1, so lässt sich der Absorptionscoefficient des Wasserstoffs α_1 bei der Temperatur der Absorption durch den als bekannt angenommenen Absorptionscoefficienten des Methyls β_1 und die beobachteten Grössen V, P_1, V_1, h_1 ausdrücken. Nennt man das nach

der Absorption zurückbleibende Wasserstoffvolumen x_1 und das Methylvolumen y_1, so steht x_1 in Folge seiner Verdünnung unter dem partiaren Drucke:

$$\frac{P_1}{V_1} x_1.$$

Das Wasserstoffvolumen von 0° und 0·76 m, welches bei diesem Drucke vom Wasservolumen h_1 absorbirt wurde, beträgt:

$$\frac{P_1 h_1 \alpha_1}{0{\cdot}76\ V_1} x_1;$$

das auf 0° C. und 0·76 m reducirte nicht absorbirte Wasserstoffvolumen dagegen:

$$\frac{P_1}{0{\cdot}76\ (1 + 0{\cdot}00366\, t_1)} x_1.$$

Beide Volumina zusammengenommen sind dem ursprünglich vorhandenen gesammten Wasserstoffvolumen gleich, nämlich:

$$\frac{P_1}{0{\cdot}76\ (1 + 0{\cdot}00366\, t_1)} x_1 + \frac{P_1 h_1 \alpha_1}{0{\cdot}76\ V_1} x_1$$

$$= \frac{{}^1/_2\ P\ V}{0{\cdot}76\ (1 + 0{\cdot}00366\, t)}.$$

Daraus ergiebt sich:

$$\frac{\dfrac{{}^1/_2\ P\ V}{(1 + 0{\cdot}00366\, t)}}{P_1 \left(\dfrac{1}{(1 + 0{\cdot}00366\, t_1)} + \dfrac{h_1 \alpha_1}{V_1} \right)} = x_1.$$

Durch Substitution dieses Werthes von x_1 in:

$$\frac{P_1}{V_1} x_1$$

erhält man für den partiaren Druck des nach der Absorption übrig gebliebenen freien Wasserstoffs:

$$\frac{\frac{1/2\,PV}{(1+0{\cdot}00366\,t)}}{\frac{V_1}{(1+0{\cdot}00366\,t_1)}+h_1\alpha_1},$$

und für den partiaren Druck des übrig gebliebenen freien Methyls:

$$\frac{\frac{1/2\,PV}{(1+0{\cdot}00366\,t)}}{\frac{V_1}{(1+0{\cdot}00366\,t_1)}+h_1\beta_1}=Q.$$

Da diese beiden Drucke dem Gesammtdrucke P_1 gleich sein müssen, so hat man:

$$\frac{\frac{1/2\,PV}{(1+0{\cdot}00366\,t)}}{\frac{V_1}{(1+0{\cdot}00366\,t_1)}+h_1\alpha_1}+Q=P_1,$$

und daraus:

$$\alpha_1=\frac{1/2\,PV}{h_1(P_1-Q)\,(1+0{\cdot}00366\,t)}-\frac{V_1}{h_1(1+0{\cdot}00366\,t_1)}.$$

Ein von Dr. Pauli ausgeführter Versuch mit einem Gase, welches durch Erhitzen von essigsaurem Kali und Kalihydrat erhalten und durch Schwefelsäure und Kalilösung von jeder Verunreinigung sorgfältig befreit war, gab folgende Rechnungselemente:

Ursprüngliches Gasvolumen	V	= 120·7
Temperatur desselben	t	= 10·1°
Druck desselben	P	= 0·5065 m
Gasvolumen nach der Absorption . .	V_1	= 78·7
Zugehörige Temperatur	t_1	= 12·8
Zugehöriger Druck	P_1	= 0·6615
Absorbirendes Wasservolumen . . .	h_1	= 318·1

Absorptionscoefficient des Wasserstoffs für 12·8° C. . . . . $\alpha_1 = 0{\cdot}01930$

Absorptionscoefficient des Methyls für 12·8° C. . . . . $\beta_1 = 0{\cdot}05446$

Absorptionscoefficient des Methylwasserstoffs für 12·8° C. . . . . $\gamma_1 = 0{\cdot}04106$

Führt man die Rechnung aus, so erhält man für den Absorptionscoefficienten des Wasserstoffs statt des wirklichen Werthes 0·01930 den Werth 0·0334. Das Gas kann daher nicht aus gleichen Volumen Wasserstoff und Methyl bestehen.

Berechnet man dagegen aus denselben Beobachtungselementen unter der Annahme, dass das Gas Methylwasserstoff war, nach der Formel 1) S. 193 den Werth von γ_1, so erhält man nahezu den Absorptionscoefficienten, welcher in der Tabelle X. für Methylwasserstoff der Temperatur 12·8 entspricht, nämlich:

$\gamma_1 = 0{\cdot}0431$ statt 0·0411 in der Tabelle.

Aus dieser Uebereinstimmung lässt sich daher der Schluss ziehen, dass das aus essigsaurem Kali bereitete Grubengas weder ein Gemenge von Methyl und Wasserstoff, noch eine mit dem natürlichen Grubengase isomere Substanz, sondern ganz derselbe Stoff ist, welcher den Schlammvulcanen bei Bulganak in der Krim entströmt, der dieselben Absorptionscoefficienten besitzt, wie das aus essigsaurem Kali bereitete Grubengas.

Es hat der Wissenschaft bisher an einer allgemeinen Methode gefehlt, die Gemengtheile von Gasgemischen durch Reagentien zu erkennen. Die auf eudiometrischem Wege gefundene quantitative Zusammensetzung eines Gases stützt sich fast immer nur auf gewisse hypothetische Voraussetzungen über die qualitative Zusammensetzung.

Führt z. B. die eudiometrische Analyse auf die Zusammensetzung des Grubengases, so bleibt es, wie eben erwähnt wurde, vollkommen unentschieden, ob das untersuchte Gas nicht ein Gemenge von gleichen Raumtheilen Methyl und Wasserstoff war. Führt dieselbe Analyse auf ein Gemisch von Grubengas und Wasserstoff, so bleibt es ebenfalls unentschieden, ob man nicht ein Gemenge von Methyl und Wasserstoff, oder von Methyl, Wasserstoff und Grubengas unter Händen hatte. Alle Analysen, bei denen man Wasserstoff neben dem letzteren Gase angegeben findet, lassen sich nach der einen oder anderen dieser Alternativen berechnen, ohne dass es bisher möglich gewesen ist, die Richtigkeit für eine derselben zu erweisen.

Solche Zweifel sind mit Hülfe des Absorptionsgesetzes leicht zu beseitigen; denn die Absorptionscoefficienten vertreten die Stelle der uns bei der Gasanalyse meistens fehlenden Reagentien und bieten noch dazu die Eigenthümlichkeit dar, dass sie nicht nur die qualitative, sondern zugleich auch die quantitative Zusammensetzung anzeigen. Nehmen wir z. B. an, dass ein unbekanntes Gas in der unbekannten Menge x mit der unbekannten Menge y eines zweiten ebenfalls unbekannten Gases gemischt sei, so genügen drei absorptiometrische Versuche, um zu finden: 1) welche Gase in dem Gemenge vorhanden sind, und 2) wie viel die Menge jedes einzelnen beträgt.

Der Weg, diese Aufgabe zu lösen, ist folgender: Man fängt eine hinlängliche Quantität des zu prüfenden Gases auf und bestimmt dessen Volumen, Druck und Temperatur im Absorptiometer.

Nennt man das ursprünglich beobachtete, auf 0^0 C. reducirte Volumen V und dessen Druck P, so ergiebt sich die oben entwickelte Gleichung 6):

$$1 = \frac{x}{VP} + \frac{y}{VP}.$$

Vollführt man darauf drei Absorptionen durch die im Absorptiometer gemessenen Wasservolumina h_1 h_2 h_3, und ergeben sich bei der constant erhaltenen Temperatur t nach den jedesmaligen Absorptionen successiv folgende beobachtete, auf 0° C. reducirte Volumina und Pressungen: V_1, P_1; V_2, P_2; V_3, P_3, so hat man folgende Gleichungen, worin α den Absorptionscoefficienten des ersten und β den Absorptionscoefficienten des zweiten unbekannten Gases bei der Beobachtungstemperatur t bedeuten:

$$1 = \frac{x}{(V_1 + \alpha h_1) P_1} + \frac{y}{(V_1 + \beta h_1) P_1},$$

$$1 = \frac{x}{(V_2 + \alpha h_2) P_2} + \frac{y}{(V_2 + \beta h_2) P_2},$$

$$1 = \frac{x}{(V_3 + \alpha h_3) P_3} + \frac{y}{(V_3 + \beta h_3) P_3}.$$

In diesen vier Gleichungen lassen sich die vier Unbekannten x, y, α, β leicht bestimmen. Die beiden letzteren sind die Absorptionsordinaten zweier Gase für die Temperaturabscisse t. Berechnet man die numerischen Werthe derselben, so findet man in den Absorptionstabellen die Gase, welche diesen Werthen für die Temperatur t entsprechen, wodurch die Natur des Gemenges festgestellt ist. Die Werthe von x und y geben dann noch das Mengenverhältniss der Gemengtheile. Die Bestimmung von α und β bietet bei zwei Gasen keine Schwierigkeiten dar. Setzt man $PV = a$, $P_1 V_1 = a_1$, $P_2 V_2 = a_2$, $P_3 V_3 = a_3$ und $P_1 h_1 = b_1$, $P_2 h_2 = b_2$, $P_3 h_3 = b_3$, so ergiebt sich zunächst:

$$\alpha+\beta=\frac{a_1b_2b_3(a-a_1)(b_2-b_3)-a_2b_1b_3(a-a_2)(b_1-b_3)+a_3b_1b_2(a-a_3)(b_1-b_2)}{b_1\,b_2\,b_3\,[a_1\,(b_2-b_3)-a_2\,(b_1-b_3)+a_3\,(b_1-b_2)]}$$

$$\alpha\,\beta=\frac{a_2\,b_3\,(a-a_2)-a_3\,b_2\,(a-a_3)-b_2\,b_3\,(a_2-a_3)\,(\alpha+\beta)}{b_2\,b_3\,(b_2-b_3)}\,(\alpha+\beta),$$

und wenn man die Ausdrücke auf der rechten Seite dieser Gleichungen mit A und B bezeichnet:

$$31)\quad \alpha+\beta=A.$$

$$32)\quad \alpha-\beta=\pm\sqrt{A^2-4B}.$$

Die Summe dieser beiden Gleichungen giebt den Werth von α, die Differenz derselben den Werth von β.

Mit Hülfe dieser Werthe von α und β endlich erhält man:

$$33)\quad y=\frac{(a_2-a+\alpha b_2)\,(a_2+\beta b_2)}{b_2\,(\alpha-\beta)},$$

$$34)\quad x=a-y.$$

Als Beispiel einer solchen Berechnung wähle ich die qualitative und quantitative Bestimmung des Gasgemenges, welches man bei dem Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Oxalsäure erhält. Da dieses Gasgemenge oft Spuren von schwefliger Säure beigemengt enthält, so wurde es durch eine kleine Menge Wasser geleitet, in welchem Mangansuperoxyd suspendirt war, und erst zu den Versuchen aufgefangen, als das vorgelegte Wasser mit Gas gesättigt und alle atmosphärische Luft aus den schädlichen Räumen verdrängt war. Die eudiometrische Analyse des so gereinigten Gases gab:

	Vol.	Druck.	^{0}C.	Vol. bei 0^0 u. 1 m Dr.
Anfängliches Volumen .	142·9	0·6965	20·2	92·70
Nach Absorption der Kohlensäure	74·6	0·6637	19·0	46·29

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenoxyd . .	50·06	50·00
Kohlensäure . .	49·94	50·00
	100·00	100·00

Die absorptiometrische Bestimmung, welche in der Weise ausgeführt ward, dass die absorbirende Wassermenge h nach jeder Bestimmung vermehrt wurde, gab folgende Elemente:

	Vol. bei 0° C.	Druck.	° C.	Wasservolumen h.
Angewandtes Gas . . .	500·8	0·5760	19·0	0
Nach der 1. Absorption	384·0	0·6882	19·0	81·6
Nach der 2. Absorption	340·0	0 7015	19·2	186·9
Nach der 3. Absorption	283·3	0·7415	19·0	335·5

Aus diesen Elementen erhält man mit Hülfe der eben entwickelten Formeln 31) und 32) für β den Werth 0·9279. Die Absorptionstabelle VI. zeigt, dass es kohlensaures Gas ist, welchem für die Beobachtungstemperatur $t = 19°$ C. dieser Absorptionscoefficient entspricht; denn die Tabelle giebt für dieses Gas die Zahl 0·9150, welche der gefundenen nahe gleich ist. Wir schliessen bekanntlich von der Beschaffenheit eines Niederschlages, von seiner Farbe, seiner Löslichkeit u. s. w. auf das Vorhandensein einer Substanz. Hier ist es nicht ein Niederschlag, sondern eine bestimmte, aus Beobachtungen berechnete Ordinate einer Löslichkeitscurve, welche die Stelle des Reagens vertritt. Wie aber von verschiedenen Substanzen oft Fällungen erzeugt werden, die in ihrem Verhalten einander so nahe stehen, dass sie nicht mehr als Unter-

scheidungsmittel brauchbar sind, so können auch jene Ordinaten bei den Temperaturen, wo die Absorptionscurven sich einander nähern, tangiren oder schneiden, so wenig verschieden sein, dass man noch einen zweiten Absorptionsversuch hinzunehmen muss. Es ergeben z. B. die vorliegenden Versuche den Werth von α für die Temperatur 19° C. zu 0·0212; einen Werth, der in der That von dem Absorptionscoefficienten des Kohlenoxydgases 0·0233, wie ihn die Absorptionstabelle für 19° C. angiebt, nur unerheblich abweicht. Allein der 19° C. entsprechende Absorptionscoefficient des Wasserstoffs 0·0193 und auch der Coefficient des Aethyls 0·0207 weichen nur so wenig von der gefundenen Zahl ab, dass die Entscheidung, welches dieser Gase vorhanden war, zweifelhaft bleiben muss. In diesem Falle ist mithin die aus einem Absorptionsversuch mit Wasser abgeleitete Zahl einem gruppenanzeigenden Reagens vergleichbar. Es bleibt dann nur noch übrig, durch einen weiteren absorptiometrischen Versuch bei einer anderen Temperatur oder mit einer anderen Flüssigkeit zu ermitteln, welches von den durch den ersten Versuch angezeigten Gasen wirklich vorhanden war. Die Bestimmung der Absorptionscoefficienten der Gase für Alkohol, für Salzlösungen und andere Flüssigkeiten bildet daher insofern ein wichtiges Element für die Gasanalyse, als daraus eine beliebige Anzahl von Bedingungsgleichungen abgeleitet werden kann, deren jede die Bedeutung und den Werth eines neuen Reactionsmittels besitzt.

Hat man auf dem eben angegebenen Wege die Werthe von α und β berechnet, so hat man dieselben nur in die Gleichungen 36) und 37) einzusetzen, um auch noch das quantitative Verhältniss zu erhalten, in welchem die fraglichen Gase mit einander gemengt sind.

Führt man diese Rechnung mit den obigen Versuchen und den aus den Absorptionstabellen der Kohlensäure und des Kohlenoxyds entnommenen Werthen von α und β aus, so erhält man:

	Eudiometrisch.	Absorptiometrisch			
		1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	Mittel.
Kohlenoxyd	50·06	50·00	50·03	50·34	50·12
Kohlensäure	49·94	50·00	49·97	49·66	49·88
	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

Dieselben Elemente, welche zur Ermittelung der qualitativen Natur des untersuchten Gasgemisches gedient haben, geben daher hier auch die quantitative Zusammensetzung mit einer Schärfe, wie sie bei der eudiometrischen Analyse kaum grösser sein kann.

Bei dem folgenden Versuche wurde ein Gemenge von Kohlenoxyd und Grubengas und als Absorptionsflüssigkeit absoluter Alkohol angewandt. Die eudiometrische Messung gab:

	Vol.	^{0} C.	Druck in Metern.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Kohlenoxyd	185·0	5·4	0·5874	106·56
Nach Zulassung von Grubengas	333·5	5·7	0·6462	211·11

Kohlenoxyd . .	50·48
Grubengas . .	49·52
	100·00

Die Elemente der absorptiometrischen Messung waren:

	Vol. bei 0^0 C.	Druck in Metern.	^{0} C.	Alkohol-volumen h.
Angewandtes Gas . .	326·69	0·6462	5·7	0
Nach der 1. Absorption	203·44	0·6533	5·4	50·7
Nach der 2. Absorption	197·80	0·6580	5·4	74·7
Nach der 3. Absorption	193·42	0·6624	5·4	94·4

Daraus ergeben sich die Coefficienten $\alpha = 0{\cdot}5084$ und $\beta = 0{\cdot}2139$. Die Gase, denen bei der Beobachtungstemperatur 5·4 diese Werthe zukommen, sind Grubengas und Kohlenoxyd, denn die im Anhang mitgetheilte Absorptionstabelle X. giebt für das erstere 0·5075 und für das letztere 0·2139. Da es den Absorptionstabellen zufolge keine anderen Gase giebt, deren Absorptionscoefficienten den gefundenen nahe kämen, so ist die qualitative Zusammensetzung des Gasgemisches dadurch festgestellt. Ebenso giebt die Rechnung für die quantitative Zusammensetzung:

	Eudiometrisch.	Absorptiometrisch			
		1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	Mittel.
Kohlenoxyd	50·48	50·60	50·59	50·56	50·58
Grubengas .	49·52	49·40	49·41	49·44	49·42
	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

Eine andere Aufgabe, welche mit Hülfe des Absorptionsgesetzes ihre Lösung findet, betrifft die Veränderungen, welche ein Gasgemisch bei der Berührung mit Wasser erleidet. Das nachfolgende Beispiel eines solchen Gemisches von Kohlensäure und Kohlenoxydgas zeigt, wie erheblich solche Veränderungen selbst bei verhältnissmässig geringen Flüssigkeitsmengen unter Umständen werden, und welche grobe Fehler eudiometrische Bestimmungen darbieten können, bei denen Wasser zur Absperrung dient, oder Flüssigkeiten als Absorptionsmittel benutzt werden.

Zu dem Versuch wurde wiederum das Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure verwandt, das durch Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure erhalten wird. Die bei einem von Herrn Dr. Atkinson mittelst des Absorptiometers ausgeführten Versuche erhaltenen Rechnungselemente waren:

$$V = 388{\cdot}4; \quad V_1 = 247{\cdot}69;$$
$$P = 0{\cdot}6557; \quad P_1 = 0{\cdot}7395;$$
$$h_1{}^{*}) = 315{\cdot}3;$$
$$\alpha = 0{\cdot}9124; \quad \alpha_1{}^{**}) = 0{\cdot}02326.$$

*) In der Formel 7) mit h bezeichnet.
**) In der Formel 7) mit β bezeichnet.

Substituirt man diese Werthe in die Formel 7), so ergiebt sich folgende Zusammensetzung des angewandten Gases:

	Absorptiometrisch.	Theorie.
Kohlensäure	49·55	50·0
Kohlenoxyd	50·45	50·0
	100·00	100·0

Die absorptiometrische Analyse führt daher auch hier wieder, wie oben, auf die Werthe:

$$\frac{x}{x+y} = 0{\cdot}4955 \text{ und } \frac{y}{x+y} = 0{\cdot}5045.$$

Mit Hülfe derselben erhält man aus der Gleichung 6) für die Zusammensetzung des unabsorbirt gebliebenen Gases:

Kohlensäure . .	31·87
Kohlenoxyd . .	68·13
	100·00

Eine eudiometrische Analyse, welche Herr Dr. Atkinson mit diesem Gasrückstande angestellt hat, stimmt hinlänglich mit dieser berechneten Zusammensetzung überein. Derselbe fand nämlich:

	Vol.	Druck in Metern.	°C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Anfängliches Volumen	96·1	0·6721	18·7	60·45
Nach Absorption der Kohlensäure . . .	68·0	0·6556	19·3	41·64

Kohlensäure . .	31·12
Kohlenoxyd . .	68·88
	100 00

Der Kohlenoxydgehalt des Gemisches ist daher von 50·45 auf 68·88 gestiegen, obwohl das absorbirende Wasservolumen dem Volumen des Gases nicht einmal gleich kam.

Erst mit Hülfe des Absorptionsgesetzes kann man sich eine richtige Vorstellung von den Vorgängen bilden, welche die Gasentwickelungen in Mineralquellen begleiten. Es giebt unter den salzärmeren nicht alkalischen Säuerlingen solche, deren Absorptionscoefficienten von denen des reinen Wassers nicht merklich verschieden sind, und die ausser Kohlensäure keine Spur irgend eines anderen Gases enthalten. Wenn solche Quellen, wie es fast immer der Fall ist, mit Gas gesättigt sind, so lässt sich eine Grenze angeben, über welche hinaus der Kohlensäuregehalt niemals steigen kann. Diese Grenze des Kohlensäuregehaltes ist abhängig:

1) von der Temperatur der Quellen;
2) von der Wassertiefe des Quellenschachtes;
3) von der Meereshöhe der Quellen.

Quellen der angedeuteten Art, welche von chemisch-reiner Kohlensäure durchströmt werden und ohne Pressung in der Höhe des Meeresniveaus zu Tage kommen, zeigen je nach ihrer Temperatur einen sehr verschiedenen Gasgehalt. Sie enthalten in einem Liter Wasser für die nachstehend angegebenen Temperaturen folgende Mengen Kohlensäure:

° C.	Cubikcentimeter Gas in 1 Liter Wasser.
0	1796·7
5	1449·7
10	1184·7
15	1002·0
20	901·4

Wenn dieselbe Quelle unter sonst völlig gleichen Verhältnissen in einer Meereshöhe entspränge, wo der herrschende durchschnittliche Luftdruck nur zwei Drittel des mittleren Barometerstandes betrüge, so würde sie nur zwei Drittel der obigen Kohlensäuremenge enthalten können.

Es wird daraus verständlich, wie der Gasgehalt eines Säuerlings, der von reiner, frei aufsteigender Kohlensäure durchströmt wird, sich dadurch bedeutend steigern lässt, dass man durch Abteufung eines Quellenschachts den Wasserdruck vermehrt, unter dem das Gas aus dem Boden hervordringt, wie dies schon Bischoff in seinen trefflichen Untersuchungen über die Quellenerscheinungen gezeigt hat. Beträgt z. B. die Tiefe vom Quellenspiegel bis zum Boden 10 Fuss, so wird das Wasser, wo es aus der Erde quillt, um ein Drittel mehr Kohlensäure als die oben angegebenen Mengen enthalten können. Das Wasser verliert zwar wieder, indem es zum Quellenspiegel emporsteigt, im Verhältniss des verringerten Druckes einen Theil seines Gases. Allein das zufolge des Absorptionsgesetzes eintretende statische Gleichgewicht erfordert eine namhafte Zeit zu seiner Herstellung. So enthält z. B. die Petersquelle zu Petersthal im Schwarzwalde, welche chemisch-reine Kohlensäure führt und eine Temperatur von 10·3° C. besitzt, am Quellenspiegel bei 0·735 m Barometerstand 1270·4 cbcm Kohlensäure im Liter, während sie nach diesem Drucke und dem Absorptionscoefficienten der Kohlensäure für 10·3° C. an der Oberfläche nur 1133·3 cbcm enthalten sollte. Das Wasser ist daher mit Kohlensäure übersättigt. Ueberlässt man ein mit solchem Wasser am Quellenspiegel angefülltes Gefäss sich selbst, so sieht man den Gasüberschuss allmälig in kleinen Gasperlen entweichen. Durch Schütteln oder jede andere

heftige Erschütterung wird das Gleichgewicht in wenigen Augenblicken hergestellt und das Wasser auf den normalen Gasgehalt herabgebracht. Durch eine ähnliche Betrachtung lässt sich der Beweis leicht führen, dass manche über den Kohlensäuregehalt von Säuerlingen angestellte Beobachtungen fehlerhaft sein müssen. So wird z. B. von Sigwart der Kohlensäuregehalt der Fürstenquelle in Imnau zu 2500 cbcm im Liter angegeben. Bei dem mittleren Barometerstande und der Quellentemperatur 6·3° C. kann das Wasser aber dem Absorptionsgesetze zufolge nach eingetretenem Gleichgewicht nicht mehr als 1373·2*) cbcm enthalten. Der Gasgehalt 2500 fordert einen Quecksilberdruck von 1·3836 m, oder einen dem mittleren Barometerstande hinzuzufügenden Wasserdruck von 8·449 m. Da sich aber unmöglich annehmen lässt, dass die Imnauer Quelle unter dem Drucke einer mindestens 25 Fuss hohen Wassersäule zu Tage kommt, und eine Uebersättigung um fast das Doppelte des normalen Gasgehaltes ebenso undenkbar ist, so müssen die Angaben Sigwart's auf einem Irrthum beruhen. Die Unrichtigkeit vieler anderer ähnlicher Angaben lässt sich auf diesem Wege leicht erweisen.

Die Beziehungen, welche zwischen den freien und absorbirten Gasen einer Quelle dem Absorptionsgesetze zufolge bestehen, geben zugleich einen sicheren Anhaltspunkt zur Beurtheilung des Einflusses, welchen ein Stickstoffgehalt der frei aufsteigenden Quellengase auf den Kohlensäurereichthum des Wassers ausübt. Die zweite und dritte Columne der nachstehenden, nach den oben entwickelten Formeln berechneten Tabelle zeigt den Pro-

*) Der geringe, nur 9 Gran im Pfunde betragende Gehalt der Quelle an festen Bestandtheilen kann den Absorptionscoefficienten nicht merklich ändern, niemals aber vergrössern.

centgehalt an Kohlensäure und Stickstoff im absorbirten Gase für den in der ersten Columne angegebenen procentischen Stickstoffgehalt des freien Gases, die Temperatur des Wassers zu 15·1° C. angenommen.

Frei aufsteigendes Gas.	Im Quellwasser absorbirtes Gas.	
Stickstoffgehalt	Stickstoff	Kohlensäure
I.	II.	III.
10 Proc.	0·164	99·836
20 „	0·369	99·631
30 „	0·630	99·370
40 „	0·977	99·023
50 „	1·459	98·541
60 „	2·172	97·828
70 „	3·338	96·662
80 „	5·589	94·411
90 „	11·754	88·246

Aus dieser Tabelle ist z. B. ersichtlich, dass, wenn das eine Quelle von 15·1° C. frei durchströmende Gas neben 90 Proc. Stickstoff nur 10 Proc. Kohlensäure enthält, der Kohlensäuregehalt des vom Quellwasser absorbirten Gases 88·2 Proc. betragen muss. Auf diesem Wege lässt sich bei Mineralwasseranalysen die Zusammensetzung der im Wasser enthaltenen Gase leicht durch Rechnung finden, wenn die Zusammensetzung des frei aufsteigenden aus Versuchen bekannt ist. Ermittelt man die Zusammensetzung beider direct und stimmt die gefundene Zusammensetzung mit der aus der Rechnung abgeleiteten überein, so ergiebt sich daraus eine schätzbare Controle für die Richtigkeit beider Analysen.

Es versteht sich von selbst, dass alle diese auf das Absorptionsgesetz gegründeten Schlüsse nur für den Fall zulässig sind, wo sich zwischen dem freien und absorbir-

ten Gase wirklich ein statistisches Gleichgewicht herstellen kann. Dies ist nicht nur bei solchen von Gasen durchströmten Quellen, sondern ganz insbesondere auch bei den die Erdoberfläche befruchtenden meteorischen Niederschlägen der Fall. Auch für diese gilt daher das Gesetz in seiner ganzen Schärfe.

Fünfter Abschnitt*).

Diffusion der Gase.

Füllt man eine lange, unten verschlossene, vertical stehende Glasröhre vom Boden aus zur Hälfte mit unterchloriger Säure oder einem anderen gefärbten Gase an, so ruht im oberen Theile des Rohrs auf dem gefärbten Gase eine farblose Luftsäule. Pumpt man, bevor eine Vermischung erfolgt ist, einen Theil der Luft aus, so rückt die an der Farbe erkennbare Grenzfläche beider Gase mit dem zunehmenden Grade der Verdünnung aufwärts, wobei sich der, durch seitlich an der Röhre angebrachte Manometer messbare Druck in allen Schichten beider Gassäulen auf gleiche Weise ändert. Wir können daraus schliessen, dass Theilchen substantiell verschiedener Gase dieselben Druckwirkungen auf einander ausüben, wie die Theilchen gleichartiger.

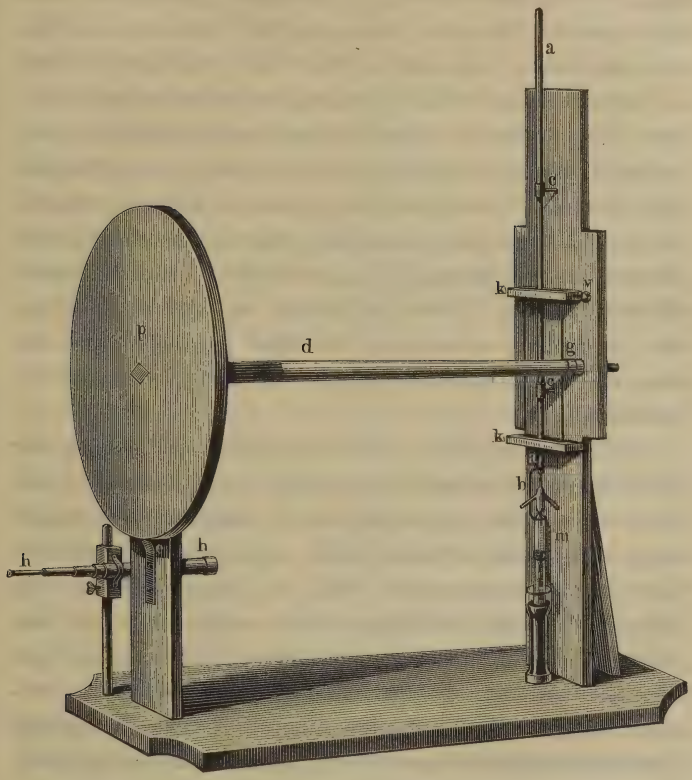
Neben diesen Druckwirkungen und ganz unabhängig von denselben tritt noch eine zweite Erscheinung, die

*) Die in diesem Abschnitte enthaltenen theoretischen Resultate sind einer unvollendet gebliebenen, noch nicht publicirten Untersuchung entnommen, die Prof. Stegmann und der Verfasser vor längerer Zeit gemeinschaftlich ausgeführt haben.

Gasdiffusion, auf. Sie äussert sich darin, dass die Gase mit Geschwindigkeiten, die von ihrer chemischen Natur abhängen, sich gegenseitig von ihrer Berührungsfläche aus so lange durchdringen, bis die Dichtigkeit jedes einzelnen Gemengtheils an jedem Punkte des Raumes, den sie erfüllen, dieselbe geworden ist. Trennt man die beiden Gase durch eine poröse Scheidewand, z. B. durch ein Gypsdiaphragma, dessen Poren einen solchen Reibungswiderstand darbieten, dass die Geschwindigkeit hindurchgepresster Gase selbst für erhebliche Druckkräfte noch eine geringe bleibt, so zeigt sich, dass auch solche durch ein Diaphragma getrennte Gase mit erheblichen Geschwindigkeiten in einander überströmen. Wird der Druck über und unter dem Diaphragma stets gleich erhalten, so sieht man, dass die dasselbe in entgegengesetzter Richtung durchströmenden Gasvolumina für gleiche Zeiten nicht gleich sind, dass also die Gase je nach ihrer substantiellen Natur mit ungleichen Geschwindigkeiten solche Diaphragmen durchdringen. Wollte man es versuchen, die Diffusionsgeschwindigkeiten zweier Gase zu ermitteln, während dieselben frei mit einander communiciren, so würde man es nicht mit den von der Diffusion herrührenden Bewegungserscheinungen allein zu thun haben. Denn wenn sich Gase mit verschiedenen Geschwindigkeiten in einander bewegen, so muss sich der dadurch ungleich veränderte Gesammtdruck ausgleichen und Bewegungen hervorbringen, welche unabhängig von denen sind, die jedes einzelne Gas durch die Diffusion allein erlitten haben würde. Bei Untersuchungen über Diffusion ist daher vor Allem darauf zu sehen, dass der störende Einfluss eines ungleichen Druckes sorgfältig vermieden wird. Um dieser Bedingung bei Gasen, deren Volumina sich stetig ändern, Genüge leisten zu können, bedient man sich des Diffusiometers,

eines Instrumentes von folgender Einrichtung: *aa*, Fig. 59, ist ein durch die Hülsen *cc* in verticaler Richtung beweg-

Fig. 59.



licher Holzstab, an welchem vermittelst des kleinen eisernen Bügels *b* das Gefäss für das unter constantem Drucke zu erhaltende Gas eingeschraubt wird. Zwischen den beiden mit diesem Stabe in fester Verbindung stehenden Armen *kk* ist eine um die Welle *d* bei *g* geschlungene Darmsaite ausgespannt, welche durch einen Violinschlüssel *v*

angezogen werden kann. Dreht man das mit der Welle *d* fest verbundene, gegen die Stahlfeder *e* mit gleitender Reibung federnde Rad *p* um seine Achse nach rechts oder links, so wird der Stab *a a* in verticaler Richtung auf- oder abgewunden. Da diese Bewegung im Verhältniss des Radius des Rades zum Radius der Welle verkleinert wird, so bewirkt eine verhältnissmässig sehr bedeutende Drehung des Rades eine nur höchst geringe Hebung oder Senkung der in dem Bügel *b* der Stange *a a* befestigten Messröhre *m*. Taucht man die letztere in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder, so lässt sich das äussere Quecksilberniveau in diesem Cylinder mit dem inneren Quecksilberniveau der Messröhre leicht bis auf 0·1 mm genau einstellen, wenn man das Rad *p* dreht, während man die Quecksilberoberfläche mit dem Fernrohre *h h* beobachtet.

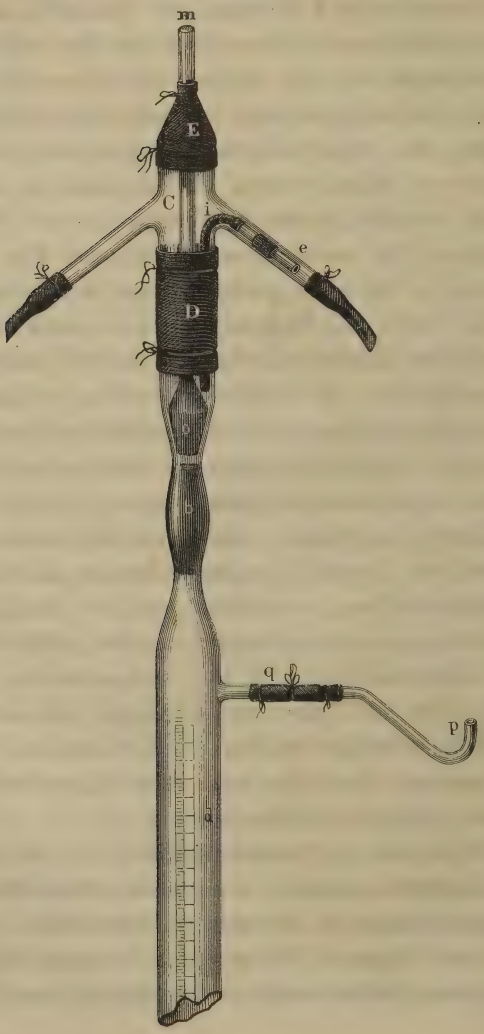
Graham, welchem wir die wichtige Entdeckung der Diffusionserscheinungen verdanken, fand, dass das Luftvolumen, welches gegen ein, durch poröse Scheidewände unter constantem Drucke in die Atmosphäre diffundirtes Gasvolumen ausgetauscht wird, zu diesem letzteren in einem bestimmten Verhältniss steht, welches sich dem umgekehrten Verhältnisse der Quadratwurzeln aus dem specifischen Gewichte der betreffenden Gase mehr oder weniger nähert. Man hat eine theoretische Erklärung für diese Grössenbeziehung in der Annahme zu finden geglaubt, dass ein Gas in ein anderes substantiell verschiedenes sich ebenso wie in den leeren Raum verbreite und dass dabei die Bewegung mit derselben relativen Geschwindigkeit erfolge, mit welcher dieselbe in dem luftleeren Raume vor sich gegangen sein würde. Da die Einströmungsgeschwindigkeit von Gasen in den leeren Raum proportional den Reciproken der Quadratwurzeln aus ihren specifischen

Gewichten, wie sich aus dem Versuche und der Theorie ergiebt, nur für den speciellen Fall erfolgt, dass der Ausfluss durch eine feine Oeffnung in dünner Platte, nicht aber durch capillare Canäle stattfindet, so geht jene theoretische Erklärung von der schon an sich wenig wahrscheinlichen Voraussetzung aus, dass sich eine poröse Scheidewand wie ein System von feinen Oeffnungen in dünner Platte gegen Gase verhalte. Es schien daher zur Prüfung der bisher allgemein angenommenen Diffusionstheorie vor Allem wichtig, die Vorgänge zu untersuchen, welche bei der Gasdurchströmung poröser Diaphragmen eintreten. Es wurde dazu der Apparat Fig. 60 (a. f. S.) benutzt. *d* ist eine graduirte und kalibrirte Glasröhre, welche durch das Gypsdiaphragma *b* geschlossen ist. Sie ist mit dem gläsernen Aufsatz *C* mittelst der vulkanisirten Kautschukröhre *D* luftdicht verbunden, so dass man durch das in die Zuleitungsröhre *e* eingekittete feine Kautschukröhrchen *i* unmittelbar über das Diaphragma *b* einen Gasstrom hinwegstreichen lassen kann. Durch den eingeschliffenen Glasstöpsel *o* lässt sich der Zutritt dieses Gasstroms zum Gypsdiaphragma jederzeit unterbrechen oder wiederherstellen, je nachdem man den Theil des Stöpsels *m*, welcher mit der als Feder wirkenden, luftdicht schliessenden Kautschukkappe *E* fest verbunden ist, hebt oder senkt. Für alle Fälle, wo es darauf ankommt, das Gas der Diffusionsröhre zu irgend einer Zeit des Versuchs zu untersuchen, dient das mit einem Kautschukhahn *q* versehene capillare Ableitungsrohr *p*.

Will man die Geschwindigkeit, mit der ein Gas bei verschiedenen constant erhaltenen Druckdifferenzen das Gypsdiaphragma *b* durchströmt, bestimmen, so verfährt man auf folgende Weise: Man befestigt die eben beschriebene Diffusionsröhre (Fig. 60) an dem Bügel *b* des

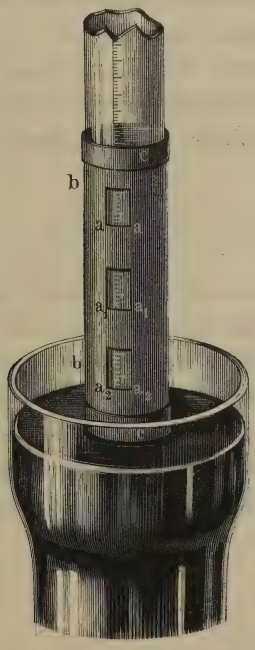
Diffusiometers (Fig. 59), zieht den Stöpsel *o* (Fig. 60) an seinem Stiele *m* empor, den man mit einer Schnur, um ihn in seiner Lage zu erhalten, an einem Häkchen des

Fig. 60.



Stabes *a* (Fig. 59) befestigt. Wird die Diffusionsröhre mittelst des Diffusiometerrades bei geschlossenem Kautschukhahn *q* in ein Gefäss mit Quecksilber eingesenkt, so entweicht die in derselben befindliche Luft durch das Diaphragma *b*. Windet man umgekehrt, während das zu untersuchende Gas in einem continuirlichen Strome durch den Aufsatz *C* streicht, das Instrument aus dem Quecksilber empor, so füllt es sich mit dem durch das Diaphragma eingepressten Gase an. Sobald durch ein solches mehrere Male wiederholtes Aus- und Einpumpen die atmosphärische Luft aus allen Theilen des Apparates entfernt ist, zieht man das bis zu dem Ansatz *qp* in Quecksilber tauchende Rohr rasch empor, ohne den Gasstrom im Aufsatze *C* zu unterbrechen. Man hebt dadurch im Inneren der Röhre eine Quecksilbersäule über das äussere Quecksilberniveau empor. Um zu bewirken, dass diese Drucksäule während der Gaseinströmung immer dieselbe Höhe behält, dient der auf dem äusseren Quecksilberniveau ruhende Schwimmer *bb*, Fig. 61. Derselbe besteht aus einem die Diffusionsröhre umgebenden, um dieselbe ohne gleitende Reibung beweglichen Cylinder von Kartenpapier, der zur besseren Erhaltung seiner Form mit dünnen Pappründern *cc* versehen ist. In diesem Cylinder sind sechs, zu je zwei

Fig. 61.



sich gegenüberliegende, Fenster angebracht, deren untere Ränder aa, a_1a_1, a_2a_2 sich in einer genau gemessenen Höhe über der Basis des Papiercylinders befinden.

Ist der Meniscus der im Inneren der Diffusionsröhre emporgehobenen Quecksilbersäule so weit gesunken, dass er einen der Fensterränder tangirt, so erhält man ihn durch Drehung des Diffusiometerrades in diesem Niveau und beobachtet die Zeit, während welcher 5 Theilstriche der zur Erhaltung des constanten Druckes emporgewundenen Röhre durch den Fensterrand gegangen sind, was mittelst des Fernrohrs bis fast auf ein Zehntel Millimeter genau geschehen kann. Nennt man die constant erhaltene Höhe der drückenden Quecksilbersäule vom unteren Rande des Papiercylinders bis zum Fensterrande p, das beobachtete in die calibrirte Röhre eingetretene Gasvolumen V, den Barometerstand P, und die während der Einströmung V verflossene Zeit t, so ist die Einströmungsgeschwindigkeit oder das in der Zeit 1 eingeströmte auf den Druck 1 reducirte Gasvolumen V_1:

$$V_1 = \frac{(P - p)\ V}{t}.$$

Die nachstehenden mit Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure und Luft angestellten Versuche zeigen, dass innerhalb gewisser Grenzen diese in der Zeiteinheit eingeströmten, auf gleichen Druck reducirten Gasvolumina der Druckdifferenz p proportional sind, wobei indessen nicht ausser Acht zu lassen ist, dass sich die Ausflussgeschwindigkeiten bei sehr grossen Druckdifferenzen wieder erheblich von diesem Gesetze entfernen.

Sauerstoff in Sauerstoff.

	I.	II.	III.
Temperatur	1·2° C.	1·2° C.	1·2° C.
Barometerstand	0·7452 m	0·7452 m	0·7452 m
Einströmungszeit in Secunden	259	198	102
Eingeströmtes Gas von 1 m Druck	25·49	39·14	31·19
Einströmungsgeschwindigkeit V_1	0·09841	0·1977	0·3058
Druckunterschied p	0·0167 m	0·0335 m	0·0520 m
Werth von $\frac{V_1}{p}$	5·893	5·901	5·881

Wasserstoff in Wasserstoff.

	IV.	V.	VI.
Temperatur	1·4° C.	1·4° C.	1·4° C.
Baometerstand	0·7452 m	0·7452 m	0·7452 m
Einströmungszeit in Secunden	82	53	37
Eingeströmtes Gas bei 1 m Druck	21·85	28·46	31·19
Einströmungsgeschwindigkeit V_1	0·2665	0·5369	0·8431
Druckunterschied p	0·0167 m	0·0338 m	0·0520 m
Werth von $\frac{V_1}{p}$	1·596	1·589	1·621

Kohlensäure in Kohlensäure.

	VII.	VIII.
Temperatur	0·5° C.	0·5° C.
Barometerstand	0·7477 m	0·7477 m
Einströmungszeit in Secunden	129	41
Eingeströmtes Gas von 1 m Druck	21·93	14·29
Einströmungsgeschwindigkeit V_1	0·1700	0·3485
Druckunterschied p	0·0167 m	0·0333 m
Werth von $\frac{V_1}{p}$	1·018	1·046

Luft in Luft.

	IX.	X.
Temperatur	1·2° C.	1·2° C.
Barometerstand	0·7452 m	0·7452 m
Einströmungszeit in Secunden	254	115
Eingeströmtes Gas von 1 m Druck	21·31	20·20
Einströmungsgeschwindigkeit V_1	0·0839	0·1756
Druckunterschied p	0·0350 m	0·072 m
Werth von $\frac{V_1}{p}$	2·397	2·439

Sowohl bei Versuch I. und IV. als auch bei Versuch III. und IV. war ein und dasselbe 46 mm dicke, bei 60° getrocknete Gypsdiaphragma angewandt.

Die Ausflussgeschwindigkeit des Sauerstoffs verhielt sich zu der des Wasserstoffs wie 1 : 2·71 und wie 1 : 2·76

oder im Mittel wie 1 : 2·73. Die Geschwindigkeiten, mit welchen beide Gase aus feiner Oeffnung in dünner Platte ausströmen, verhalten sich aber umgekehrt wie die Quadratwurzeln der specifischen Gewichte und müssten im vorliegenden Falle statt der Werthe 1 : 2·73 die Werthe 1 : 3·995 gegeben haben. Es ist daher klar, dass sich die Hohlräume des Gypses gegen hindurchströmende Gase nicht wie ein System von feinen Oeffnungen in dünner Platte, sondern wie ein System capillarer Röhren verhalten, und dass eine Erklärung der Diffusionserscheinungen, welche sich auf die Gesetze der Ausflussgeschwindigkeit von Gasen aus feiner Oeffnung in dünner Platte stützt, nicht die richtige sein kann.

Unter diesen Umständen erschien es unerlässlich, auf die experimentellen Grundlagen der bisherigen Diffusionstheorie zurückzugehen und durch neue Versuche vor Allem folgende Fragen zu entscheiden:

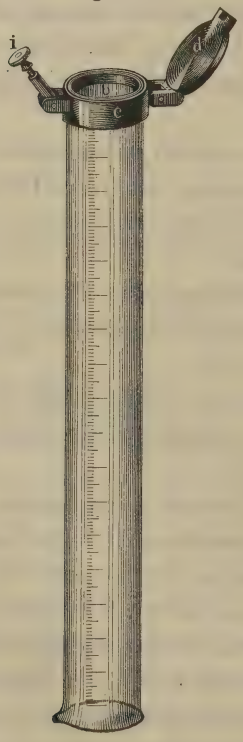
1) Wirken specifische Anziehungen der Porenwandungen von Gasen durchströmter Diaphragmen bei den Diffusionserscheinungen mit?
2) Bleibt während der Dauer der Diffusion das Verhältniss der wechselseitig in einander strömenden Gase constant?
3) Stehen wirklich, wie allgemein angenommen wird, die durch Diffusion in einander geströmten Volumina zweier Gase im umgekehrten Verhältnisse der Quadratwurzeln aus ihren specifischen Gewichten?

Zur Erledigung der ersten Frage genügt die Entscheidung der Alternative, ob die Poren des Gypses einfach wie Hohlräume wirken, deren Wandungen keine verdichtende Wirkungen auf Gase ausüben, oder ob es bestimmte Absorptionscoefficienten giebt, nach denen die

Gase, ähnlich wie bei Flüssigkeiten, so auch vom Gypse, absorbirt werden. Es handelte sich daher zunächst um die Bestimmung von Absorptionscoefficienten eines festen Körpers, des Gypses, für verschiedene Gase. Dabei wurde folgende Methode angewandt:

In das mit dem Deckel *d* luftdicht verschlossene, oben mit einer $^1/_2$ bis 1 Zoll dicken Gypsmasse ausgegossene, zur Hälfte in Quecksilber tauchende Diffusionsrohr, Fig. 62, wurde durch ein bis dicht unter die Gypsmasse *b* reichendes Zuleitungsrohr ein Gasstrom so lange geleitet, bis aus dem Gyps sowohl wie aus dem Rohre alle atmosphärische Luft verdrängt war, und dann die Grösse des vom Quecksilber bis zum Gyps reichenden Gasvolumens bei verschiedenen Pressungen, die leicht durch Emporheben der Röhre über das äussere Quecksilberniveau hervorzubringen waren, beobachtet. Man erhält dadurch das Anfangsvolumen V bei dem Drucke P und das spätere Volumen V_1 bei dem Drucke P_1. Das Volumen V, welches nur dem im Diffusiometerrohre und nicht im Diaphragma vorhandenen Gase entspricht,

Fig. 62.



würde dem Mariotte'schen Gesetze zufolge bei dem Drucke P_1 den Raum $\frac{VP}{P_1}$ einnehmen. Das bei dem Drucke P_1 beobachtete Volumen V_1 enthält dieses Gasvolumen $\frac{VP}{P_1}$ und ausserdem noch das Gasvolumen, welches bei dem von P auf P_1 verminderten Druck aus dem Gypsdiaphragma ausgetreten ist. Nennt man dies letztere Volumen w, so ist:

$$1) \quad \frac{VP}{P_1} + w = V_1.$$

Bezeichnet man nun mit α den Absorptionscoefficienten des Gypsdiaphragmas, d. h. das auf 0·76 Druck und 0° C. reducirte Gasvolumen, welches in der Volumeneinheit des Gypses (in dem Maasse der Diffusionsröhre gemessen) enthalten ist, mit v das Volumen des Diaphragmas, so enthält das Diaphragma bei dem Drucke P das Gasvolumen $\frac{P\alpha v}{0{\cdot}76}$ von 0·76 Druck und bei dem Drucke P_1 das Gasvolumen $\frac{P_1 \alpha v}{0{\cdot}76}$ von 0·76 Druck. $\frac{P\alpha v}{0{\cdot}76} - \frac{P_1 \alpha v}{0{\cdot}76}$ ist daher das bei der Druckverminderung von P auf P_1 aus dem Diaphragma ausgetretene Gas, auf den Druck 0·76 reducirt. Bei dem Drucke P_1 wird dieses ausgetretene Volumen daher werden: $\alpha v \left(\frac{P}{P_1} - 1\right) = w$. Substituirt man diesen Werth von w in die Gleichung 1), so erhält man:

$$\frac{V_1 P_1 - VP}{P - P_1} = \alpha v.$$

Die nachfolgenden Versuche zeigen, dass sich für substantiell verschiedene Gase der Werth von αv nicht

merklich ändert. Ein mit Wasserstoff ausgeführter Versuch gab:

V	P	αv
20·6	0·7287	
27·7	0·6344	27·2
30·9	0·5981	26·8
32·7	0·5802	26·7
37·7	0·5375	27·5

Mittel von αv 27·1.

Die erste Columne V enthält die an der verschlossenen Diffusiometerröhre abgelesenen, nach der Kalibrirung corrigirten Gasvolumina, die zweite P die beobachteten zugehörigen Drucke und die dritte endlich die berechneten Werthe von αv. Temperaturänderungen fanden bei diesem und dem folgenden Versuche nicht statt.

Derselbe Versuch mit feuchter atmosphärischer Luft und demselben einige Stunden der Atmosphäre ausgesetzten Gypsdiaphragma wiederholt, gab:

V	P	αv
33·2	0·7290	
40·5	0·6525	27·75
47·0	0·5947	27·90

Mittel von αv 27·82.

Zwei weitere Versuche mit Luft und Kohlensäure und einem anderen Gypsdiaphragma, bei verschiedenen Temperaturen angestellt, gaben:

Luft.

V	t^0 C.	P	V bei 0^0	αv
150·9	3·0	0·7537	149·3	
204·6	6·8	0·5750	200·4	15·12

Kohlensäure.

V	t^0 C.	P	V bei 0^0	αv
141·2	8·6	0·7527	136·9	
192·4	9·3	0·5689	186·1	15·23

Aus der Unveränderlichkeit der Werthe von αv lässt sich mithin die Folgerung ziehen, dass zwischen den Porenwandungen des Gypses und den darin vorhandenen Gasen keine specifischen Anziehungen stattfinden, sondern dass sich vielmehr der Hohlraum dieser Poren ganz einfach nur mit Gas anfüllt. Absorptionserscheinungen, wie sie bei Gasen in Flüssigkeiten auftreten, können daher bei der Gasdiffusion durch Gypsdiaphragmen nicht mit ins Spiel kommen.

Man hat das Verhältniss der bei der Diffusion ein- und austretenden Gasvolumina bisher nur aus dem anfangs in der Diffusionsröhre vorhandenen Gasvolumen und dem nach vollendetem Gasaustausch übrig bleibenden bestimmt. Allein abgesehen davon, dass ein durch Diffusion ausströ-

mendes Gas, streng genommen, niemals gleich 0 werden kann, sondern sich nur asymptotisch diesem Werthe nähert, bietet sich eine Schwierigkeit praktischer Art dar, die es unmöglich macht, auch nur annähernd den Punkt zu erkennen, wo die Menge des ausströmenden Gases nahezu 0 geworden ist. Ob die Diffusion noch vor sich geht, lässt sich nämlich nur daran erkennen, dass sich das innere Niveau in der Diffusionsröhre über das äussere der Sperrflüssigkeit um eine noch bemerkbare Höhe erhebt. Sobald aber das Gas in der Diffusionsröhre eine gewisse Verdünnung durch ein anderes, in dasselbe diffundirendes Gas erlitten hat, wird seine Ausströmungsgeschwindigkeit so sehr verlangsamt, dass schon durch die kleinste, nicht mehr wahrnehmbare Druckdifferenz ebenso viel Gas von aussen durch das Diaphragma gepresst wird, als von innen durch Diffusion austritt. Man beobachtet dann im Diffusionsrohre kein Steigen des Quecksilbers mehr, obwohl eine mit dem Inhalt der Röhre angestellte Analyse noch einen bedeutenden Gasrückstand erkennen lässt, der beweist, dass die Diffusion ihr Ende bei Weitem noch nicht erreicht hatte. Selbst bei Anwendung so scharfer Messungsmethoden, dass sich noch Differenzen von 0·1 mm Quecksilberdruck oder 1 mm Wasserdruck mit Sicherheit beobachten lassen, gelingt es nicht, eine befriedigende Uebereinstimmung in den Zahlenwerthen verschiedener Beobachtungen zu erhalten. Folgende Versuche, bei welchen ein stets erneuerter Sauerstoffstrom in ein begrenztes Wasserstoffvolumen durch das Gypsdiaphragma des Apparates Fig. 59 diffundirt wurde, zeigen dies zur Genüge:

1. Versuch. Das anfängliche Wasserstoffvolumen betrug 230·7. Das Diffusiometerrad wurde während der Diffusion so gedreht, dass sich das innere Quecksilberniveau über das äussere nie um höher als die noch eben wahr-

nehmbare Differenz von 0·1 mm erhob. Zu Anfang der Diffusion erfolgte eine Verminderung von 5 Vol. in 10 Secunden. Nach Verlauf von 524 Secunden, wo das Wasserstoffvolumen in der Röhre auf 68·3 herabgesunken war, erforderte dieselbe Volumenverminderung 112 Secunden. Ungefähr der gleichen Zeit bedurfte es aber, um bei einer Druckdifferenz von 0·1 mm 5 Vol. Luft durch das Diaphragma in das mit Luft gefüllte Diffusiometerrohr zu pressen. Von dem Volumen 68·3 abwärts war daher keine Beobachtung mehr möglich. Bei dieser mit den schärfsten Mitteln bis an die äusserste noch wahrnehmbare Grenze verfolgten Diffusion betrug das Verhältniss des ausgetretenen Wasserstoffs zum eingetretenen Sauerstoff $\frac{213{\cdot}6}{68{\cdot}3}$ $= 3{\cdot}127$. Nach der bisherigen Annahme, dass diese Zahl durch das umgekehrte Verhältniss der Quadratwurzeln aus den specifischen Gewichten der betreffenden Gase ausgedrückt werde, hätte es

$$\frac{\sqrt{1{\cdot}1056}}{\sqrt{0{\cdot}06926}} = 3{\cdot}995$$

sein müssen.

2. Versuch. Zu einer Verminderung des ursprünglichen Wasserstoffvolumens 183·5 um 5 Vol. wurden 8 Secunden erfordert. Als das Volumen 63·2 geworden, und keine genaue Beobachtung mehr ausführbar war, erfolgte die Volumenverminderung von 5·1 in 101 Secunden. Unter der Voraussetzung, dass der Gasaustausch vollendet war, als die weiteren Beobachtungen unausführbar wurden, giebt dieses statt der, von der bisherigen Theorie geforderten Zahl 3·995 die Zahl 2·903.

Bei den beiden eben erwähnten Versuchen musste wegen der Undurchsichtigkeit des Quecksilbers der in-

nere, um ungefähr 0·1 mm über das äussere Quecksilberniveau emporgehobene Meniscus beobachtet werden, so dass das Gas innerhalb der Diffusionsröhre ein klein wenig verdünnter war als ausserhalb. Die Druckdifferenz wirkte also in dem Sinne, dass dadurch das nach der Diffusion zurückbleibende Gasvolumen etwas zu gross gefunden werden musste. Der Versuch wurde daher mit der Abänderung wiederholt, dass der Meniscus in der Diffusionsröhre mit einer kleinen Papierkappe bedeckt war, deren Oberfläche bei der kathetometrischen Ablesung mit der äusseren Quecksilberoberfläche im Niveau gehalten wurde. Man bewirkte dadurch, dass der innere Druck den äusseren während der ganzen Dauer der beobachteten Diffusion etwas überwog. Allein auch unter diesen Umständen wurde das Verhältniss der ausgetauschten Gase stets unterhalb des von der bisherigen Theorie geforderten Werthes 3·995 beobachtet.

3. Versuch. Es wurde nun versucht, die bei den vorigen Versuchen unvermeidlichen Fehlerquellen, durch Anwendung von Wasser, als einer specifisch leichteren Sperrflüssigkeit, und durch Vergrösserung der Dimensionen des Gypsdiaphragmas und der ganzen Diffusiometerröhre auf ein Minimum herabzudrücken. Die Diffusiometerröhre hatte eine Länge von etwa 2 Fuss und einen inneren Durchmesser von fast 1 Zoll. Sie war mit Wasserstoff gefüllt, welcher frei in atmosphärische Luft diffundirte. Die kathetometrische Ablesung geschah in der Weise, dass der innere und äussere Hohlmeniscus des nicht ausgekochten Sperrwassers so viel als möglich im Alignement gehalten wurden und die unvermeidlichen Niveaudifferenzen beider die Höhe eines Millimeters nicht überstiegen. Das mit Luft gefüllte Instrument wurde zunächst auf eine Druckdifferenz von 15 mm eingestellt und die Zeit beob-

achtet, während welcher 5 Vol. Luft eingedrungen waren. Diese Zeit betrug 12·5 Minuten. Für eine Differenz von 1 mm Wasserdruck beträgt daher der durch Lufteinpressung bewirkte Fehler 1 Vol. in 37·5 Minuten.

Bei einem solchen mit aller Sorgfalt ausgeführten Diffusionsversuche von Wasserstoff in Luft betrug das Anfangsvolumen Wasserstoff 645. Nach 21 Secunden war es 635, nach den nächsten 21 Secunden 625, nach den dann folgenden 26 Secunden 615, nach 32′ 7″ und den folgenden Zeiten betrug es:

Zeit	Volumen
32′ 7″	225
33′ 27″	220
35′ 10″	215
37′ 8″	210
39′ 53″	205
43′ 41″	200
49′ 52″	195
62′ 25″	193
74′ 44″	193
114′ 10″	194
151′ 0″	195

Die letzten vier Beobachtungen wurden so angestellt, dass das innere Wasserniveau 1 mm höher stand als das äussere. Die Versuche lassen deutlich erkennen, dass bei der drittletzten Beobachtung die Diffusion bereits verschwindend klein geworden war; denn die beiden letzten Beobachtungen zeigen schon eine Volumenzunahme von 1 für 1 mm Druckdifferenz in 39 bis 37 Minuten, welche dem obigen Versuche zufolge stattfinden muss, wenn die Druckdifferenz allein ohne Diffusion wirkt. Nimmt man daher an, dass bei dem Volumen 193 die Diffusion schon

unendlich klein geworden ist, so ergiebt sich für das Verhältniss der ausgetauschten Gasvolumina $\frac{645}{193} = 3{\cdot}34$, welches ebenfalls von dem der bisherigen Theorie entsprechenden Werthe $\frac{1}{\sqrt{0{\cdot}06926}} = 3{\cdot}80$ sehr erheblich abweicht.

Nach diesen Ergebnissen muss es als unzweifelhaft betrachtet werden, dass der beobachtete Austausch zweier Gase keineswegs genau in dem umgekehrten Quadratwurzelverhältniss der respectiven specifischen Gewichte erfolgt.

Es bleibt daher noch zu untersuchen übrig, welches das wahre Verhältniss der bei der Diffusion ausgetauschten Volumina ist und wie weit dasselbe überhaupt während der Diffusion constant bleibt. Diese Fragen lassen sich auf experimentalem Wege entscheiden, wenn man die Zusammensetzung des in der Diffusionsröhre enthaltenen Gases für einzelne Perioden der Diffusion bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde folgender Diffusionsversuch mit Wasserstoff und einem rasch über das Gypsdiaphragma hinweggeleiteten Sauerstoffstrome angestellt.

Nummer der Ablesung.	Gasvolumen in der Diffusionsröhre.	Zeit in Minuten.
1	385·2	?
2	381·2	?
3	376·2	?
4	371·2	?
5	366·2	12·98
6	361·2	16·38
7	356·2	19·96
8	351·2	23·55
9	346·2	27·25
10	341·2	30·95

Nummer der Ablesung.	Gasvolumen in der Diffusionsröhre.	Zeit in Minuten.
11	336·2	34·71
12	331·3	38·70
13	326·3	42·16
14	321·4	46·16
15	316·5	50·25
Gas ausgelassen.		
16	192·3	0·00
17	184·2	7·40
18	179·4	11·72
19	174·6	16·05
20	169·8	20·53
21	164·9	25·25
22	160·1	30·18
23	155·3	35·22
24	150·6	40·48
25	145·8	46·20
Gas ausgelassen.		

In dem Augenblicke, wo die funfzehnte Ablesung vollführt war, wurde das Diffusionsrohr verschlossen und eine Gasprobe geschöpft, welche folgende Zusammensetzung zeigte:

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Angewandtes Gas	187·9	0·4180	— 2·2	79·18
Nach der Explosion . . .	149·3	0·3806	— 2·2	57·28

I.

Wasserstoff . .	71·88
Sauerstoff . . .	7·30
	79·18

Das 316·5 Vol. betragende Gasvolumen der funfzehnten Ablesung enthielt daher 29·18 Sauerstoff und 287·32 Wasserstoff. Das nur aus Wasserstoff bestehende Anfangsvolumen vor der Diffusion war 385·2. Auf 29·18 eingetretenen Sauerstoff waren daher $385{\cdot}2 - 287{\cdot}32 = 97{\cdot}88$ Vol. Wasserstoff ausgetreten. Das Verhältniss der bis zur funfzehnten Beobachtung ausgetauschten Gasvolumina war daher $\frac{97{\cdot}88}{29{\cdot}18} = 3{\cdot}354$, also sehr abweichend von dem Werthe 3·995, welchen die bisher als richtig angenommene Theorie fordert, dagegen fast genau übereinstimmend mit dem Resultate, welches der über Wasser angestellte Versuch ergab.

Um zu sehen, ob dies Verhältniss des Austausches bei einer längeren Dauer der Diffusion constant bleibt, wurde das in der Diffusionsröhre noch übrige Gasvolumen wieder genau gemessen, die Diffusion noch länger fortgesetzt und bei der fünfundzwanzigsten Ablesung abermals eine Gasprobe genommen. Die Analyse derselben gab:

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Angewandtes Gas	129·5	0·3615	— 1·4	47·06
Nach der Explosion . . .	38·5	0·2736	— 1·6	10·60

II.

Wasserstoff . .	34·91
Sauerstoff . . .	12·15
	47·06

Das bei der sechszehnten Beobachtung abgelesene Gasvolumen betrug 192·3 und bestand, der Analyse I. zufolge, aus 174·57 Wasserstoff und 17·73 Sauerstoff. Der 46·2 Minuten später angestellten fünfundzwanzigsten Beob-

achtung entsprach das Volumen 145·8. Der Analyse II. zufolge enthielt dies Volumen 108·16 Wasserstoff und 37·64 Sauerstoff. Während der 46·2 Minuten dauernden Diffusion waren daher 174·57 — 108·16 = 66·41 Wasserstoff ausgetreten und 37·64 — 17·73 = 19·91 Sauerstoff eingedrungen. Das Verhältniss der während dieser zweiten Periode der Diffusion ausgetauschten Gasvolumina war daher $\frac{66{\cdot}41}{19{\cdot}91} = 3{\cdot}336$, also wieder fast genau mit der für die erste Periode gefundenen Zahl übereinstimmend. Aus diesen Versuchen lässt sich daher der Schluss ziehen, dass sich die einströmende Sauerstoffmenge zu der ausströmenden Wasserstoffmenge wie 1 : 3·345 verhält, und dass dies Verhältniss während der untersuchten Dauer der Diffusion constant bleibt.

Nachdem wir diese Thatsache festgestellt und bereits oben gezeigt haben, dass innerhalb gewisser Grenzen die Geschwindigkeit, mit der eine Gasart ein poröses Diaphragma durchströmt, proportional ist

1) der Druckdifferenz des Gases oberhalb und unterhalb des Diaphragmas, und
2) einem Reibungscoefficienten, der von der Natur des Gases und des Diaphragmas abhängt,

wollen wir nun weiter zeigen, wie die Erscheinungen der Gasdiffusion lediglich darauf beruhen, dass diese Sätze innerhalb ähnlicher Grenzen auch in Beziehung auf partiare Pressungen gemischter Gase gültig sind. Um diese Thatsache zu erweisen, wurde bei constant erhaltenem Druck die Volumenveränderung gemessen, welche ein trockenes Wasserstoffvolumen in einer Diffusionsröhre erleidet, über deren Diaphragma ein trockener Sauerstoffstrom fortgeleitet wird, indem man die während dieser Volumenveränderung verfliessende Zeit beobachtet. Es befinde sich

in der Diffusionsröhre ursprünglich ein Wasserstoffvolumen H_0 unter dem Drucke 1; ausserhalb der Diffusionsröhre stehe eine unendlich grosse oder fortwährend erneuerte Atmosphäre von Sauerstoff unter demselben Drucke, und es sei nach Verlauf der Zeit t von diesem Gase in die Diffusionsröhre das Volumen S eingedrungen, während das ursprüngliche Wasserstoffvolumen bis zu H abgenommen haben möge, so dass $H_0 - H$ das unter dem Drucke 1 gemessene Volumen des ausgetretenen Wasserstoffs angiebt, während $H + S$ das von dem Gemenge beider erfüllte Volumen Gas ist. Da sich nun die Sauerstoffmenge S durch den Raum $H + S$ ausdehnt, so wird in der Diffusionsröhre der Druck des Sauerstoffs durch $\frac{S}{H+S}$ gemessen; daher ist die dem Sauerstoff diesseits und jenseits des Diaphragmas zukommende Druckdifferenz $1 - \frac{S}{H+S} = \frac{H}{H+S}$ und wir werden für die im nächsten Zeitdifferential dt eindringende Sauerstoffmenge zu setzen haben

$$(1) \quad dS = \frac{H}{H+S} a_1 \, dt,$$

wobei a_1 den nur durch den Versuch zu ermittelnden Reibungscoefficienten für Wasserstoff im Gypsdiaphragma bedeutet. Andererseits hat sich aber auch die in dem Gasgemenge $H + S$ vorhandene Quantität Wasserstoff H durch den ganzen Raum ausgedehnt. Es giebt also $\frac{H}{H+S}$ den Druck an, welchen wir uns in Beziehung auf die Ausflussgeschwindigkeit des Wasserstoffs als die wirkende Kraft zu denken haben. Und da der Diffusionsapparat so eingerichtet war, dass der in jedem Augenblicke austretende Wasserstoff sogleich fortgeführt wurde, so dass

also dem partiaren Drucke $\frac{H}{H+S}$ kein anderer partiarer Druck entgegenstand, so haben wir, mit Rücksicht darauf, dass das Volumen H mit dem Wachsen von t abnimmt:

$$(2) \quad dH = -\frac{H}{H+S} a_2 \, dt,$$

wobei a_2 wieder einen von der Beschaffenheit des Gases und Diaphragmas abhängigen Coefficienten bezeichnet.

Die nächste Folgerung, die sich bei dem ersten Anblick dieser Gleichungen (1) und (2) darbietet, besteht in dem constanten Verhältniss, welches während der ganzen Dauer der Diffusion zwischen der jeden Augenblick eintretenden Sauerstoffmenge dS und der in demselben Augenblicke austretenden Quantität Wasserstoffgas $-dH$ stattfindet und welches durch $\frac{a_1}{a_2} = \gamma$ ausgedrückt wird.

Um die Richtigkeit dieser zur Erklärung der Diffusionserscheinungen angenommenen Fundamentalbedingungen an der Erfahrung zu prüfen, müssen wir darauf ausgehen, die nach irgend einer endlichen Zeit t diffundirten Gasmengen sowie das wirklich beobachtete Gasvolumen in der Diffusionsröhre $H + S = V$ als Function der Zeit zu bestimmen. Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt zunächst $\frac{dS}{a_1} + \frac{dH}{a_2} = 0$, also durch Integration $\frac{S}{a_1} + \frac{H}{a_2} = const.$ Da nun das ursprünglich vom Wasserstoff eingenommene Volumen der Diffusionsröhre $= H_0$ und am Anfange der Diffusion $S = 0$ war, so erhält die unbekannte Constante der vorigen Gleichung den Werth $\frac{H_0}{a_2}$ und es wird $\gamma = \frac{a_1}{a_2} = \frac{S}{H_0 - H}$. Durch Substitution des Werthes $S = \gamma (H_0 - H)$ in die Gleichung (2) erhalten wir nun

$$dH = -\frac{a_2 H}{\gamma H_0 + (1-\gamma) H}\, dt,$$

also

$$-a_2\, dt = (1-\gamma)\, dH + \gamma H_0 \frac{dH}{H}$$

und hiervon ist das Integral, da die Werthe $t = 0$ und $H = H_0$ zusammengehören,

$$a_2 t = (1-\gamma)(H_0 - H) + \gamma H_0 \log. \left(\frac{H_0}{H}\right).$$

Da nun $H = \frac{V - \gamma H_0}{1-\gamma}$, so erhält man durch Substitution dieses Werthes von H:

$$(3) \quad a_2 t = H_0 - V + \gamma H_0 \log. \left(\frac{H_0 - \gamma H_0}{V - \gamma H_0}\right).$$

Nennt man die zu den Zeiten $t, t_1, \ldots, t_n$ beobachteten Gasvolumina der Diffusionsröhre $V, V_1, \ldots, V_n$, so ergiebt sich ferner

$$(4) \quad a_2 (t_1 - t) = V - V_1 + \gamma H_0 \log. \left(\frac{V - \gamma H_0}{V_1 - \gamma H_0}\right).$$

Diese Gleichung (4) eignet sich am besten, um die Richtigkeit der im Vorstehenden entwickelten Diffusionstheorie an directen Beobachtungen zu prüfen. Man berechnet aus den beobachteten Grössen einer Versuchsreihe, d. h. aus den Ablesungen $V, V_1, V_n, \ldots$ und den zugehörigen Zeiten $t, t_1, t_n, \ldots$ die entsprechenden Werthe von a_2, substituirt das Mittel derselben in die Gleichung und berechnet die während der Volumenänderungen $V_n - V_{n+1}$ verflossenen Zeiten $t_n - t_{n+1}$. Weichen diese berechneten Werthe von den beobachteten nicht mehr ab, als es nach den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zu erwarten steht, so liegt in dieser Uebereinstimmung der Beweis für die Richtigkeit der Gleichung und mithin auch für die Richtigkeit der Theorie, aus welcher dieselbe hergeleitet ist.

Um die Beobachtungen unter möglichst günstigen Umständen zu erhalten, wurden Wasserstoff und Sauerstoff, also zwei Gase zu den Versuchen benutzt, deren Diffusionsgeschwindigkeiten möglichst weit von einander abstehen. Bei der Messung des trockenen Wasserstoffs in der Diffusionsröhre wurde auf das im Gypsdiaphragma enthaltene Gas Rücksicht genommen und dabei Sorge getragen, dass das über dem Diaphragma fortströmende Sauerstoffgas gehörig trocken war. Für γ wurde 0·2989 als Mittelwerth aus den Seite 287 und 288 durch directe Analyse gefundenen Zahlen $\frac{1}{3{\cdot}354}$ und $\frac{1}{3{\cdot}336}$ angenommen.

Die ersten Beobachtungen sind von der Berechuung ausgeschlossen worden, weil sie mit einem Beobachtungsfehler behaftet sind, der weder vermieden noch in Rechnung gebracht werden kann. Das Gypsdiaphragma ist nämlich in dem Augenblicke, wo der Versuch anfängt, völlig mit Wasserstoff erfüllt. Die Diffusion beginnt daher an der dem Sauerstoffstrome zugekehrten Fläche desselben. Dies muss nothwendiger Weise zur Folge haben, dass die Diffusionserscheinungen zu Anfang nur auf das Innere der Gypsmasse beschränkt sind und das eintretende Sauerstoffvolumen erst nach und nach bis zu der dem Wasserstoff zugekehrten Fläche des Gypsdiaphragmas vordringt. In der Zeit, während welcher die Diffusion sich auf den Hohlraum des Gypses beschränkt, ist daher gar keine Volumenänderung im Diffusionsrohre wahrzunehmen, und es erklärt sich daraus die auf den ersten Blick auffallende Erscheinung, dass nach dem Oeffnen der Diffusionsröhre immer erst einige Augenblicke vergehen, ehe die erste sichtbare Volumenänderung eintritt. Die Beobachtungen müssen daher anfangs in Beziehung auf die Zeitmessung ein fehlerhaftes Resultat geben und wer-

den erst dann brauchbar, wenn das Gypsdiaphragma gleichmässig von dem ein- und ausströmenden Gase durchdrungen ist, was bei dem Versuche erst ungefähr nach 48 Secunden der Fall gewesen zu sein scheint.

Ebenso müssen aus einem anderen Grunde die letzten Beobachtungen verworfen werden. Fängt der partiare Druck des Wasserstoffs gegen das Ende der Diffusion an so weit abzunehmen, dass die bei der Beobachtung nöthige kleine Druckdifferenz innerhalb und ausserhalb der Diffusionsröhre nicht mehr verschwindend klein gegen den partiaren Druck ist, so werden die Beobachtungen, wie wir oben gezeigt haben, ebenfalls unsicher. Ausserdem addirt sich während der ganzen Dauer des Versuchs fortwährend eine kleine Menge Sauerstoff in Folge der kleinen Differenz des inneren und äusseren Druckes zu dem durch Diffusion eintretenden Sauerstoff, wodurch die Diffusion vorzugsweise gegen Ende des Versuchs in einem viel grösseren Verhältniss verlangsamt wird, als es ohne diesen Fehler der Fall sein würde. Begreiflicher Weise muss diese Unsicherheit aber auch zum Theil noch daher rühren, dass die Proportionalität der partiaren Druckdifferenzen mit der respectiven Ausströmungsgeschwindigkeit der diffundirenden Gase nur innerhalb gewisser Grenzen in aller Schärfe stattfindet.

Die folgenden beiden Tabellen geben die Resultate zweier solcher mit dem Diffusiometer angestellten Beobachtungsreihen. Die erste Columne enthält die Nummer der Ablesung, die zweite das abgelesene, nach der Röhrenkalibrirung und dem Hohlraum des Diaphragmas corrigirte Gasvolumen, die dritte die bei diesen Ablesungen verflossene Zeit in Sexagesimalsecunden, die vierte die aus den einzelnen Beobachtungen berechneten Werthe von a_2, die fünfte die beobachteten, zwischen je zwei Volu-

menablesungen verflossene Zeit, und die sechste endlich dieselbe Zeit, aus dem Mittelwerthe von a_2 berechnet.

Nummer der Beobachtung.	Beobachtetes Volumen V.	Entsprechende Zeit in Secunden t.	a_2	Beobachtete $t_n - t_{n+1}$.	Berechnete $t_n - t_{n+1}$ $a_2 = 0{\cdot}4969$.	Differenz.
1	183·5	0·0				
2	178·5	8·0				
3	173·6	20·5				
4	168·5	34·0				
5	163·5	48·0				
6	158·6	62·0	0·5140	15·0	15·5	+ 0·5
7	153·6	77·0	0·5340	15·0	16·1	+ 1·1
8	148·5	92·0	0·4994	16·0	16·1	+ 0·1
9	143·5	108·0	0·5038	16·0	16·2	+ 0·2
10	138·5	124·0	0·5230	16·0	16·9	+ 0·9
11	133·5	140·0	0·4878	18·0	17·7	− 0·3
12	128·4	158·0	0·4922	18·0	17·8	− 0·2
13	123·4	176·0	0·5500	17·0	18·8	+ 1·8
14	118·3	193·0	0·4529	21·0	19·1	− 1·9
15	113·3	214·0	0·4725	20·0	19·0	− 1·0
16	108·4	234·0	0·4818	22·0	21·3	− 0·7
17	103·3	256·0	0·4778	23·0	22·1	− 0·9
18	98·3	279·0	0·5095	23·0	23·6	+ 0·6
19	93·3	302·0	0·4765	26·0	24·9	− 1·1
20	88·4	328·0	0·4779	29·0	27·9	− 1·1
21	83·4	357·0				
22	78·4	391·0				
23	73·4	428·0				
24	68·3	474·0				
25	63·2	553·0				
26	58·2	636·0				

Nummer der Beobachtung.	Beobachtetes Volumen V.	Entsprechende Zeit in Secunden t.	a_2	Beobachtete $t_n - t_{n+1}$.	Berechnete $t_n - t_{n+1}$ $a_2 = 0{\cdot}6310$.	Differenz.
1	213·6	0				
2	208·6	10				
3	203·6	20				
4	198·6	31				
5	193·6	41				
6	188·6	52	0·6347	12	12·1	+ 0·1
7	183·6	64	0·7165	11	12·5	+ 1·5
8	178·5	75	0·6421	12	12·2	+ 0·2
9	173·5	87	0·6653	12	12·7	+ 0·7
10	168·5	99	0·6775	12	12·9	+ 0·9
11	163·5	111	0·6310	13	13·0	0·0
12	158·6	124	0·6047	14	13·4	— 0·6
13	153·6	138	0·6800	13	14·0	+ 1·0
14	148·5	151	0·6353	14	14·1	+ 0·1
15	143·5	165	0·6532	14	14·5	+ 0·5
16	138·5	179	0·6016	16	15·3	— 0·7
17	133·4	195	0·6514	15	15·5	+ 0·5
18	128·4	210	0·6346	17	16·1	— 0·9
19	123·4	227	0·6368	17	17·2	+ 0·2
20	118·3	244	0·6198	18	17·7	— 0·3
21	113·8	262	0·5440	21	18·1	— 2·9
22	108·4	283	0·6131	21	20·4	— 0·6
23	103·3	304	0·5693	24	21·7	— 2·3
24	98·3	328	0·5793	26	23·9	— 2·1
25	93·3	354	0·6345			
26	88·4	384				
27	83·4	420				
28	78·4	463				
29	73·3	524				
30	68·3	636				

Man sieht, dass die Uebereinstimmung der Beobachtungen mit der Theorie so gross ist, als sich in Beziehung auf die möglichen Beobachtungsfehler nur immer erwarten lässt. Sie würde noch grösser ausgefallen sein, wenn die Diffusion weniger schnell vor sich gegangen wäre. Die Theorie setzt nämlich voraus, dass das in die Diffusionsröhre eindringende Gas sich in den ganzen Raum derselben mit einer solchen Geschwindigkeit verbreitet, dass die Geschwindigkeit der das Diaphragma durchströmenden Gase als verschwindend klein dagegen angesehen werden kann. Dies ist natürlich, streng genommen, niemals ganz der Fall.

Man kann sich aber dieser von der Theorie geforderten Bedingung hinlänglich nähern, wenn man die Geschwindigkeit, mit der die Gase das Diaphragma durchströmen, möglichst verringert und ein nicht zu grosses Gasvolumen in der Diffusionsröhre anwendet. Diese Verzögerung wurde bei dem folgenden Versuche, aus dem oben bereits die Grösse γ abgeleitet worden, dadurch bewerkstelligt, dass das angewandte Gypsdiaphragma von geringem Querschnitt und sehr lang und dicht war.

Der erste Theil der Versuchsreihe wurde nach der Formel (3) berechnet. Zwischen dem ersten und zweiten Theile derselben wurde eine Gasprobe genommen, deren oben mitgetheilte Analyse (s. S. 287) ergiebt, dass das Anfangsvolumen 192·3, mit dem die sechszehnte Beobachtung beginnt, aus 174·5 Wasserstoff und 17·8 Sauerstoff bestand. Die Formel zur Berechnung dieses zweiten Theiles der Beobachtungen ergiebt sich aus folgenden Betrachtungen: Bezeichnet man mit S_0 die Sauerstoffmenge und mit H_0 die Wasserstoffmenge, welche in dem Anfangsvolumen der sechszehnten Beobachtung enthalten ist, und ferner die Mengen derselben Körper, die in dem

später beobachteten Volumen V enthalten sind, mit S und H, so hat man zunächst

$$\frac{H_0 - H}{S - S_0} = \frac{a_2}{a_1} = \frac{1}{\gamma}.$$

Ferner erhält man durch Substitution des Werthes $S = S_0 + \gamma (H_0 - H)$ in die frühere Gleichung (2):

$$dH = - \frac{a_2 H dt}{S_0 + \gamma H_0 + (1 - \gamma) H},$$

also

$$- a_2 dt = (1 - \gamma) dH + (S_0 + \gamma H_0) \frac{dH}{H},$$

und hiervon ist das Integral

$$a_2 t = (1 - \gamma) (H_0 - H) + (S_0 + \gamma H_0) \log. \left(\frac{H_0}{H}\right).$$

Führt man den Werth für

$$H = \frac{V - S_0 - \gamma H_0}{1 - \gamma}$$

in diese Gleichung ein, so entsteht

$$(5)\ a_2 t = H_0 + S_0 - V + (S_0 + \gamma H_0) \log. \left(\frac{H_0 - \gamma H_0}{V - S_0 - \gamma H_0}\right),$$

nach welcher Formel in der folgenden Tabelle die letzten Beobachtungen von 16 bis 25 berechnet sind.

Nummer der Beobachtung.	Beobachtetes Volumen.	Beobachtete Zeit in Minuten.	Berechnete Zeit in Minuten $a_2 = 0{\cdot}20762$.	Differenz.	a_2.
1	385·2	0			
2	?	?			
3	?	?			
4	?	?			
5	366·2	13·0	13·2	+ 0·2	0·2109
6	361·2	16·4	16·7	+ 0·3	0·2118
7	356·2	20·0	20·3	+ 0·3	0·2105
8	351·2	23·6	23·9	+ 0·3	0·2098
9	346·2	27·3	26·7	— 0·6	0·2033
10	341·2	31·0	31·1	+ 0·1	0·2081
11	336·2	34·7	34·7	0·0	0·2078
12	331·3	38·7	38·3	— 0·4	0·2056
13	326·3	42·2	42·0	— 0·2	0·2068
14	321·4	46·2	45·7	— 0·5	0·2054
15	316·5	50·3	49·4	— 0·9	0·2039

Unterbrochen, um die Gasprobe zu nehmen.

			$a_2 = 1{\cdot}7669$		
16	192·3				
17	184·2	7·4	7·3	— 0·1	1·7434
18	179·4	11·7	11·7	0·0	1·7699
19	174·6	16·1	16·2	+ 0·1	1·7796
20	169·8	20·5	20·7	+ 0·2	1·7923
21	164·9	25·3	25·6	+ 0·3	1·7855
22	160·1	30·1	30·3	+ 0·2	1·7808
23	155·3	35·2	35·2	0·0	1·7682
24	150·6	40·5	40·1	— 0·4	1·7509
25	145·8	46·2	45·3	— 0·9	1·7317

Bei den früheren Versuchen betrug die Zeit, während welcher das Anfangsvolumen um 17·8 Procent abnahm, 1·4 Minuten, bei diesen letzteren dagegen für eine gleiche Volumenabnahme 36·2 Minuten.

Vergleicht man die Ergebnisse jener Beobachtungen bei rascher Diffusion mit diesen bei verlangsamter, so zeigt sich in der That bei letzterer eine grössere Uebereinstimmung.

Dabei ist indessen nicht ausser Acht zu lassen, dass sich bei dem zweiten Theile der letzteren Beobachtungen eine grössere Zahl für a_2 ergiebt, als bei dem ersteren Theile derselben.

Dies zeigt, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten nur annähernd den partiaren Druckdifferenzen proportional sind und dass, wie bei der durch totale Pressungen bewirkten Durchströmung von Gasen durch capillare Röhren, so auch bei der Diffusion über gewisse Grenzen hinaus Abweichungen von dieser Proportionalität eintreten.

Nach diesen theoretischen Betrachtungen können wir zu der wichtigen Anwendung übergehen, welche man von der Gasdiffusion bei gasometrischen Untersuchungen machen kann.

Es ist eine der schwierigsten Aufgaben, zu entscheiden, ob ein gegebenes Gas aus einem einzigen Gase oder aus einem Gemenge mehrerer besteht. Wenn die Volumina der Verbrennungsproducte in keinem einfachen Verhältniss zu einander stehen, kann zwar kein Zweifel darüber obwalten, dass es sich um ein Gemenge handelt, allein der umgekehrte Schluss von solchen einfachen Verhältnissen auf die ungemengte Beschaffenheit eines Gases ist völlig unzulässig, weil bei vielen chemischen Zersetzungen zwei oder mehrere Gase in einem einfachen

atomistischen Verhältnisse neben einander ausgeschieden werden können.

Diese Schwierigkeit bietet sich besonders bei Gemengen von Wasserstoff mit Kohlenwasserstoffen und überhaupt bei den vielen Gasmischungen dar, deren Gemengtheile sich nicht durch Absorptionsmittel trennen oder durch besondere Reagentien erkennen lassen.

In einem solchen Falle bieten sich nur zwei Wege dar, die zu einer Entscheidung führen können. Der erste besteht, wie oben gezeigt wurde, darin, dass man das Gas einer absorptiometrischen Prüfung unterwirft und die bei constanter Temperatur unter verschiedenem Druck von einem Wasservolumen absorbirte Gasmenge bestimmt. Findet man diese Gasmenge den entsprechenden Drucken proportional, so kann dem Absorptionsgesetze zufolge nur ein einziges Gas und nicht ein Gemenge mehrerer vorhanden sein.

Der zweite Weg, der eben so einfach zum Ziele führt, ist der, dass man das Gas analysirt, dann mit atmosphärischer Luft diffundirt und durch eine zweite Analyse ermittelt, ob sich in Folge der Diffusion das relative Volumenverhältniss der Verbrennungsproducte geändert hat. Tritt keine Aenderung in diesem Verhältniss ein, so kann das Gas kein Gemisch von mehreren sein. Man bedient sich zu diesen Versuchen der Diffusionsröhre, Fig. 63 (a. f. S.). Das mit einem 8 bis 10 mm dicken Gypsdiaphragma *b* verschlossene graduirte Rohr ist mit einer eisernen Fassung *c* versehen, deren eiserner, mit einer Kautschukplatte belegter Deckel *d* mittelst der Schraube *i* in der Art luftdicht auf die Fassung geschraubt werden kann, dass nur ein möglichst kleiner Raum zwischen der Kautschukplatte und der äusseren Oberfläche des Gypsdiaphragmas übrig bleibt.

Dieses mit dem Deckel verschlossene Gefäss wird über Quecksilber mit dem zu prüfenden Gase angefüllt und mittelst des bestielten eisernen Löffels *pp* aus der Quecksilberwanne in einen mit Quecksilber gefüllten Glascylinder gebracht. Nachdem bei geöffnetem Deckel und bei gleich erhaltenem inneren und äusseren Quecksilberniveau die Diffusion eine Zeit lang vor sich gegangen ist, schliesst man den Deckel wieder, bringt die Röhre mittelst des Löffels in die Wanne zurück und füllt einen Theil des nun mit Luft gemischten Gases zur Analyse in das Eudiometer über.

Fig. 63.

Wir wählen, um die Anwendung der Diffusion bei der Gasanalyse an einem Beispiele zu zeigen, den durch Erhitzen von essigsauren Salzen mit einem Alkalihydrat erhaltenen Methylwasserstoff. Bereits oben wurde erwähnt, dass die Analyse allein keine Entscheidung darüber geben kann, ob das Gas aus einem Gemenge oder aus einer Verbindung gleicher Raumtheile Methyl und Wasserstoff besteht.

Der nachfolgende Diffusionsversuch zeigt in Uebereinstimmung mit den oben angeführten absorptiometrischen Bestimmungen, dass die zweite Alternative die richtige ist und dass mithin das Methyl in dem Gase nicht mit Wasserstoff gemengt, sondern damit chemisch verbunden ist.

Die Analyse des nicht diffundirten Gases gab:

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Angewandtes Gas . .	104·5	0·3123	5·7	32·0
Idem + Luft	390·2	0·6009	5·7	229·7
„ + O	429·0	0·6400	5·4	269·3
„ nach d. Explosion	361·6	0·5711	5·4	202·5
„ — CO_2	323·1	0·5388	5·8	170·2
„ + H	396·2	0·6136	5·7	238·1
„ nach d. Explosion	350·1	0·5624	5·7	192·9

Brennbares Gas	verbr. Sauerstoff	geb. Kohlensäure
32·0 :	65·9 :	32·3
= 1 :	2·06 :	1·01

Grubengas für sich oder ein Gemenge gleicher Volumina Wasserstoff und Methyl würden beide das Verhältniss 1 : 2 : 1 haben geben müssen.

Dasselbe Gas wurde nun so lange mit atmosphärischer Luft durch Diffusion vermischt, bis dessen Volumen von 205 auf 170 verringert war.

Die Analyse des so erhaltenen Gases gab:

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Angewandtes Gas . .	126·8	0·3444	4·5	42·96 = a
+ Sauerstoff und Luft	280·6	0·4962	4·8	136·84 = b
Nach der Explosion. .	231·8	0·4473	4·8	101·90 = c
Nach Absorpt. der CO_2	201·8	0·4260	4·8	84·48 = d
Nach Zulassung von H.	510·0	0·7359	5·2	368·30 = e
Nach der Explosion. .	422·9	0·6375	5·2	264·57 = f

Das mit Luft und Sauerstoff vermischte Gas bestehe dem Volumen nach aus v_m Methyl, v_h Wasserstoff, v_s Sauerstoff und v_n Stickstoff, so erhält man die zur Bestimmung dieser Grössen nöthigen vier Gleichungen aus:

1) dem Volumen des Gasgemenges . . $b = V = 136{\cdot}84$

2) der Contraction bei der Verbrennung

$(b - c) = V_c = 34{\cdot}94$

3) der bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure . . . . . $(c - d) = V_k = 17{\cdot}42$

4) dem gefund. Stickstoff. $d - \left(\frac{e - f}{3}\right) = V_n = 49{\cdot}90$

mit Hülfe des Schemas:

Namen der Gase	Methyl	Wasserstoff
Zusammensetzung	1 Vol. { 1 Vol. C, 3 Vol. H	1 Vol. { 1 Vol.
Contraction bei der Verbrennung .	2·5	1·5
Gebildete Kohlensäure	2	0

nämlich:

$$V = v_n + v_s + v_m + v_h$$
$$V_n = v_n$$
$$V_k = 2\,v_m$$
$$V_c = 2{\cdot}5\,v_m + 1{\cdot}5\,v_h$$

und daraus:

$$v_n = V_n$$
$$v_m = {}^1/_2\,V_k$$
$$v_h = \frac{4\,V_c - 5\,V_k}{6}$$
$$v_s = V - V_n + \frac{V_k - 2\,V_c}{3}.$$

Substituirt man die für V, V_c, V_k, V_n gefundenen numerischen Werthe in die Gleichungen, so erhält man folgende Zusammensetzung des durch Diffusion veränderten Gases:

Methyl	8·71
Wasserstoff. . .	8·78
Sauerstoff . . .	69·45
Stickstoff . . .	49·90
	136·84.

Bei einem Gemisch von Methyl und Wasserstoff würde in dem Volumenverhältnisse beider Gemengtheile durch Diffusion eine Aenderung haben eintreten müssen. Dass das Verhältniss von 1 Vol. Wasserstoff zu 1 Vol. Methyl trotz der Diffusion dasselbe blieb, ist daher ein directer Beweis, dass kein Gemisch, sondern eine chemische Verbindung von Methyl und Wasserstoff, d. h. Methylwasserstoff vorhanden war.

Sechster Abschnitt.

Verbrennungserscheinungen der Gase.

Wenn ein Gasstrahl in der Atmosphäre eines anderen Gases verbrennt, so sind die Vorgänge in der dadurch erzeugten Flamme sehr complicirter Art, weil die Mengung der sich verbindenden Substanzen allmälig erfolgt und deshalb in jeder Schicht des Flammenkegels eine andere ist. Um eine richtige Einsicht in das Wesen der Verbrennungserscheinungen zu erlangen, muss man daher von der einfacheren Betrachtung homogener Flammen ausgehen, welche bei der Entzündung gleichmässig gemengter Gasmischungen entstehen. Von diesen wird daher auch im Folgenden nur die Rede sein.

Eine der wichtigsten Beziehungen, welche bei der Verbrennung der Gase in Betracht kommen, ist:

1) die Verbrennungswärme. Man bezeichnet mit diesem Ausdruck die Wärmemenge, welche bei der chemischen Verbindung eines Körpers frei wird. Dieselbe ist unabhängig von der Zeit, in welcher die Verbrennung vor sich geht, und hängt lediglich von der substantiellen Natur und der Masse der sich verbindenden Körper ab,

wenn die Temperatur der letzteren vor der Verbindung dieselbe war. Man nimmt zur Messung der Verbrennungswärme als Einheit die Wärme an, welche erfordert wird, um einen Gewichtstheil Wasser von 0° C. auf 1° C. zu erhitzen, und misst mit dieser Einheit die von derselben Gewichtseinheit des verbrennenden Stoffes entwickelte Wärme. So bedeutet z. B. die 2221 betragende Verbrennungswärme des Schwefels nichts Anderes, als dass bei der Verbrennung von einem Gewichtstheile Schwefel zu schwefeliger Säure so viel Wärme frei wird, dass dadurch 2221 Gewichtstheile Wasser von 0° C. auf 1° C. oder, was gleichbedeutend ist, ein Gewichtstheil Wasser von 0° C. auf 2221° C. erhitzt werden könnte, wenn die specifische Wärme des Wassers bei allen Temperaturen gleich der bei 0° C. und die Verdampfung vermieden wäre.

Die nachstehenden Verbrennungswärmen sind von Favre und Silbermann bestimmt:

Wasserstoff zu flüssigem Wasser	verbrennend	34462
Wasserstoff zu Wasserdampf	„	29633
Wasserstoff zu Chlorwasserstoff	„	23783
Holzkohlenstoff zu Kohlenoxyd	„	2473
Holzkohlenstoff zu Kohlensäure	„	8080
Kohlenoxyd zu Kohlensäure	„	2403
Methylwasserstoff zu CO_2 u. flüssigem HO	„	13063
Methylwasserstoff zu CO_2 u. Wasserdampf	„	11856
Elayl zu CO_2 und flüssigem HO	„	11858
Elayl zu CO_2 und Wasserdampf	„	11168
Cyan	„	5269
Schwefel	„	2221
Schwefelkohlenstoff	„	3400
Schwefelwasserst. zu SO_2 u. flüssigem HO	„	2741
Schwefelwasserst. zu SO_2 u. Wasserdampf	„	2457

Aus diesen Zahlen lässt sich die Verbrennungswärme eines Gasgemisches von bekannter Zusammensetzung berechnen. Bezeichnet man die Verbrennungswärme, welche den einzelnen Gemengtheilen zukommt, mit $w_0, w_1, \ldots, w_n$, das Gewicht dieser Gemengtheile mit $g_0, g_1, \ldots, g_n$, so ist die Verbrennungswärme W des Gemisches

$$\frac{w_0 g_0 + w_1 g_1 + \cdots + w_n g_n}{g_0 + g_1 + \cdots + g_n} = \frac{\Sigma w g}{\Sigma g} = W.$$

Wir wählen als Beispiel einer solchen Berechnung der Verbrennungswärme ein brennbares Gasgemisch, welches aus dem Eisenhohofen von Veckerhagen in einer Tiefe von 2 Fuss unter der Kohlengicht geschöpft war.

	Zusammensetzung dem Volume nach	Zusammensetzung dem Gewichte nach		
		g	w	wg
Stickstoff	6078·0	7·6375	0·0	0·0
Kohlensäure	874·0	1·7188	0·0	0·0
Kohlenoxyd	2629·0	3·2902	2403·0	7906·3
Wasserstoff	196·0	0·0175	34462·0	603·1
Grubengas	223·0	0·1596	13063·0	2084·9
	1000·0	12·8236 $= \Sigma g$		10594·3 $= \Sigma wg$.

Demnach ist die Verbrennungswärme dieser Hohofengase:

$$\frac{\Sigma wg}{\Sigma g} = 826{\cdot}0.$$

Beträgt das Gewicht der in der Zeiteinheit aus der Gicht des Ofens entweichenden Gase G, deren Verbrennungswärme W, so ist das mit den unverbrannten Gasen in der Zeit t unbenutzt verlorene Wärmequantum GWt.

Da aus der Gicht des Veckerhagener Hohofens zur Zeit, als das Gasgemenge geschöpft wurde, durchschnitt-

lich in runder Zahl 12^{ko} Gichtgase von der angegebenen Zusammensetzung in der Minute hervordrangen, so beläuft sich der dadurch bedingte Wärmeverlust in der Stunde auf $60 \times 826{\cdot}0 \times 12 = 594720$ Wärmeeinheiten. Da ferner 1^{ko} verbrennende Kohle 1^{ko} Wasser von 0^0 auf 8080^0 erhitzt, so entspricht das mit den Gichtgasen verlorene Brennmaterial einem Kohlenquantum von $\frac{594792}{8080} = 73{\cdot}6^{ko}$ stündlich.

Die Berechnung des Gewichtes aus dem gegebenen Volumen einer Gasart, welche die eben ausgeführte Rechnung fordert, geschieht am besten mit Hülfe der Tabelle VIII. Die erste Horizontalspalte enthält das Volumen in Cubikcentimetern, die übrigen das diesem Volumen entsprechende Gewicht der im Eingange der Horizontalspalten bemerkten Gase in Grammen ausgedrückt. Hat man z. B. das Gewicht von 1407·3 Cubikcentimetern Kohlensäure zu bestimmen, so ergiebt sich aus der Tabelle, dass:

1000	Cubikcentimeter	wiegen	1·96663 Grm.
400	„	„	0·78665 „
7	„	„	0·01376 „
0·3	„	„	0·00059 „
also 1407·3	„	„	2·76763 „

Von der Verbrennungswärme ist zunächst zu unterscheiden:

2) die Verbrennungstemperatur. Sie ist die im Inneren eines verbrennenden Gemenges herrschende Temperatur und lässt sich, wenn das verbrennende Gasgemenge bei der in demselben herrschenden hohen Temperatur noch vollständig verbrennen kann, aus der Verbrennungswärme und der mit dem Wasser als Einheit verglichenen specifischen Wärme der Verbrennungsproducte ableiten.

Die folgenden, zu dieser Ableitung nöthigen specifischen Wärmen der wichtigsten Gase sind Regnault's Bestimmungen entnommen.

Namen der Gase.	Auf Wasser = 1 bezogene specifische Wärme.	
	Bei constantem Druck.	Bei constantem Volumen.
Sauerstoff	0·2182	0·1547
Stickstoff	0·2440	0·1717
Wasserstoff	3·4046	2·3910
Chlor	0·1214	0·0928
Kohlenoxyd	0·2479	0·1753
Kohlensäure	0·2164	0·1702
Schwefelwasserstoff	0·2423	0·1826
Schweflige Säure	0·1553	0·1236
Chlorwasserstoff	0·1845	0·1288
Elayl	0·3694	0·5204
Methylwasserstoff	0·5929	0·2425
Wasserdampf	0·4750	0·3621
Luft	0·2370	0·1668

Beträgt das Gewicht der Gemengtheile eines Gasgemisches vor der Verbrennung desselben $g_0, g_1 \ldots g_n$, und sind die diesen Gemengtheilen entsprechenden Verbrennungswärmen $w_0, w_1, \ldots w_n$, so ist, wie eben gezeigt wurde, die Verbrennungswärme:

$$\frac{g_0 w_0 + g_1 w_1 + \cdots + g_n w_n}{g_0 + g_1 + \cdots + g_n} = \frac{\Sigma g w}{\Sigma g}.$$

Wiegen die Gemengtheile dieser Gasgemische nach der Verbrennung mit Sauerstoff

$$p_0 + p_1 + \cdots + p_n = \Sigma p,$$

und sind $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_n \ldots$ die entsprechenden spcifischen Wärmen dieser Gemengtheile p, so ist die specifische Wärme des verbrannten Gasgemisches

$$\frac{p_0\sigma_0 + p_1\sigma_1 + \cdots + p_n\sigma_n}{p_0 + p_1 + \cdots + p_n} = \frac{\Sigma p\sigma}{\Sigma p},$$

und mithin die in dem verbrennenden Gasgemisch herrschende Temperatur t, d. h. die Verbrennungstemperatur:

$$(1) \quad \ldots\ldots\ldots \quad t = \frac{\Sigma gw}{\Sigma g \,.\, \Sigma p\sigma}.$$

Diese Gleichung ist nur unter der Voraussetzung richtig, dass die Gase in den hohen Temperaturen der Flamme noch vollständig mit Sauerstoff verbrennen können. Die nachstehende Betrachtung zeigt, dass diese Voraussetzung bei hohen Verbrennungstemperaturen nicht zutrifft und dass mithin die nach Gleichung (1) in solchen Fällen berechneten Flammentemperaturen nur Grenzwerthe darstellen, die nicht überschritten werden können, aber auch fast niemals erreicht werden. Um Flammentemperaturen bei constantem Druck verbrennender Gase zu berechnen, fehlt es daher bis jetzt an jeder Methode; dagegen lässt sich für Verbrennungen von Gasen bei constantem Volumen aus dem von denselben bei der Verbrennung ausgeübten Druck noch eine Gleichung gewinnen, welche es möglich macht, für Gemenge von Wasserstoff oder Kohlenoxyd mit Sauerstoff und Stickstoff oder anderen nicht mit verbrennenden Gasen die Flammentemperatur auf folgende Weise zu berechnen:

Es sei ein Gemenge von h Gewichtstheilen Wasserstoff, o Gewichtstheilen Sauerstoff und n Gewichtstheilen Stickstoff gegeben, so werden bei der vollständigen Verbrennung, wenn Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden war,

hw Wärmeeinheiten erzeugt und folgende Verbrennungsproducte vorhanden sein:

$$\frac{H+O}{H}h \quad \text{Wasserdampf},$$

$$o-\frac{O}{H}h \quad \text{Sauerstoff},$$

$$n \quad \text{Stickstoff},$$

wo H und O die Atomgewichte des Wasserstoffs und Sauerstoffs und w die Verbrennungswärme des Wasserstoffs nach Abzug der latenten Wärme des Wasserdampfes bezeichnet. Nimmt man an, dass die Verbindung des Sauerstoffs mit Wasserstoff bei jeder Temperatur möglich ist und nennt man die specifischen Wärmen dieser Verbrennungsproducte der Reihe nach σ_w, σ_o, σ_n, so erhält man für die Verbrennungstemperatur t:

$$(2)\quad t_1 = \frac{wh}{\left(\frac{H+O}{H}\right)h\sigma_w + \left(o-\frac{O}{H}h\right)\sigma_o + n\sigma_n}.$$

Diese Gleichung stützt sich, wie bemerkt, auf die Voraussetzung, dass die Gasmenge h bei der hohen Temperatur t_1 noch vollständig verbrennen kann. Würde dagegen bei der Explosion nur hx verbrennen und demnach $h(1-x)$ unverbrannt vorhanden sein, so geht die Gleichung (1) über in:

$$(3)\quad t_1 = \frac{wxh}{\left(\frac{H+O}{H}\right)hx\sigma_w + \left(o-\frac{O}{H}hx\right)\sigma_o + (1-x)h\sigma_h + n\sigma_n}$$

wo σ_h die specifische Wärme des bei t_1 unverbrannt gebliebenen Antheils Wasserstoff bedeutet. Setzt man

$$h\left(\frac{H+O}{H}\sigma_w - \frac{O}{H}\sigma_o - \sigma_h\right) = C,$$

$$h\sigma_h + o\sigma_o + n\sigma_n = D,$$

so ergiebt sich:

$$(4) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad t_1 = \frac{h w x}{C x + D},$$

$$(5) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad x = \frac{t_1 D}{h w - t_1 C}.$$

Aus dem Drucke P_1, welchen das in einem verschlossenen Gefässe explodirende Gemisch bei der Temperatur t_1 ausübt, erhält man mit Hülfe des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes für t_1 die weitere Gleichung:

$$(6) \ldots\ldots \quad (1 + \alpha t_1) P S = (1 + \alpha t) P_1 S_1,$$

in der α den Ausdehnungscoefficienten der Gase, t und P Temperatur und Druck des Gasgemisches beim Verschliessen des Explosionsgefässes und S und S_1 das specifische Gewicht des Gasgemenges vor und nach der Verbrennung bedeutet.

Nennt man die specifischen Gewichte der in dem Gasgemisch und dessen Verbrennungsproducten enthaltenen Gase, entsprechend den für die specifische Wärme derselben gewählten Zeichen s_w, s_o, s_n, s_h und das Gesammtgewicht des Gasgemisches G, so ist:

$$S = \frac{G}{\frac{h}{s_h} + \frac{o}{s_o} + \frac{n}{s_n}},$$

$$S_1 = \frac{G}{\frac{1}{s_w}\left(\frac{H+O}{H}\right) h x + \frac{1}{s_o}\left(o - \frac{O}{H} h x\right) + \frac{1}{s_h}(1-x) h + \frac{1}{s_n} n}$$

oder einfacher, wenn man setzt:

$$h\left(\frac{H+O}{H s_w} - \frac{O}{H s_o} - \frac{1}{s_h}\right) = A,$$

und

$$\frac{h}{s_h} + \frac{o}{s_o} + \frac{n}{s_n} = B,$$

$$S = \frac{G}{B},$$

$$(7) \quad \ldots\ldots\ldots \quad S_1 = \frac{G}{Ax + B}.$$

Substituirt man den in Gleichung (5) für x gefundenen Werth in der Gleichung (7) und den dadurch erhaltenen Werth von S_1 in die Gleichung (6), so erhält man, wenn

$$P_1 (1 + \alpha t) = Q$$

gesetzt wird,

$$t_1 = -\frac{E}{2} \pm \sqrt{F + \tfrac{1}{4}E^2},$$

worin:

$$E = \frac{AD + B\alpha hw - BC + \dfrac{CGQ}{PS}}{\alpha (AD - BC)},$$

$$F = \frac{\left(\dfrac{QG}{PS} - B\right)hw}{\alpha (AD - BC)}$$

gesetzt ist.

Der eine von diesen beiden Werthen von t_1 ist grösser, als der aus Gleichung (1) und hat daher für das hier behandelte Problem keine Bedeutung. Ist die Verbrennungstemperatur t_1 gefunden, so erhält man aus Gleichung (5) den Werth von hx, d. h. die Gewichtsmenge des Wasserstoffs, welche in dem Augenblick, wo das Maximum der Flammentemperatur erreicht wurde, verbrannt war und mithin auch den Werth von $h(1 - x)$, d. h. die Gewichtsmenge des Wasserstoffs, welche bei der hohen Temperatur t_1 die Fähigkeit zu verbrennen, verloren hat.

Für Gemenge von Kohlenoxyd oder Wasserstoff mit Sauerstoff und Stickstoff sind mit Ausnahme von P_1 sämmtliche numerische Werthe der Grössen, welche in die Gleichungen zur Bestimmung von t_1 und x eingehen, bekannt. Es ist daher für jedes zu untersuchende Gasgemenge von

dieser Zusammensetzung nur noch der Werth von P_1 durch Versuche zu bestimmen.

Die Messung des Druckes, welcher von einem in verschlossenen Gefässen explodirenden Knallgemisch im Momente der höchsten Erhitzung ausgeübt wird, lässt sich zwar nicht mit Schärfe, aber doch mit annähernder Genauigkeit ausführen, wenn man eine, das Explosionsgefäss luftdicht verschliessende Platte successiv mit Gewichten beschwert und durch Versuche dasjenige Gewicht ermittelt, bei welchem die im Gefässe explodirende Gasmasse die Platte eben noch zu heben vermag. Solche Druckmessungen können indessen nur innerhalb gewisser Grenzen brauchbare Resultate geben. Denn verdünnt man ein explosives Gasgemenge allmälig mehr und mehr mit einem Gase, welches nicht selbst mit an der Verbrennung theilnimmt, so zeigt sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung immer mehr verlangsamt, bis man endlich, wenn das Gemisch an der Grenze der Verbrennlichkeit angekommen ist, das Fortschreiten der Entzündung sogar mit blossem Auge verfolgen kann. Wird daher durch zu grosse Verdünnung mit fremden Gasen die Verbrennung übermässig verzögert, so kann die Druckmessung dadurch völlig fehlerhaft werden, dass der zuerst entzündete Theil des Gases schon im Erkalten begriffen ist, indess der später von der Entzündung erreichte noch eine zunehmende Erhitzung erfährt. Um dieser Fehlerquelle vorzubeugen, ist es nöthig, keinen zu grossen Ueberschuss nicht mitverbrennender Gase anzuwenden, den Querschnitt der zu entzündenden Gassäule nicht übermässig gross zu wählen und die Entzündung möglichst gleichzeitig in der ganzen Gasmasse eintreten zu lassen. Dieses letztere wird am Besten dadurch erreicht, dass man einen sehr kräftigen, mittelst eines grossen Ruhmkorff'schen Apparates erzeugten In-

ductionsfunken durch die ganze Länge der Gassäule hindurchschlagen lässt. Das Fig. 64 abgebildete Explosionsgefäss von sehr dickem Glase, welches ich angewandt habe, umschloss eine 8·15 Centimeter hohe und 1·7 Centimeter im Durchmesser haltende Gassäule, so dass der ganze Weg, welchen die Entzündung von der Funkenbahn bis zur Glaswand zurückzulegen hatte, nur 8·5 Millimeter betrug. Je kürzer im Verhältniss zur Dauer der Abkühlung die Zeit ist, in welcher die Maximumtemperatur erreicht wird, um so weniger hat man die angedeutete Fehlerquelle zu befürchten. Es ist in dieser Beziehung wichtig, sich ein Urtheil über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung bilden zu können. Dieselbe lässt sich in der Weise schätzen, dass man das explosive Gasgemenge unter den dabei unerlässlichen Vorsichtsmassregeln aus einer in dünner Platte befindlichen feinen Oeffnung von bekanntem Querschnitt brennen lässt und die Ausströmungsgeschwindigkeit durch Druckverminderung vorsichtig bis zu dem Punkte verlangsamt, wo die Flamme durch die Oeffnung zurückschlägt und das unter der letzteren befindliche Gas entzündet. Dieser Rückschlag muss nämlich eintreten, wenn die Geschwindigkeit, mit der das Gasgemisch die Ausströmungsöffnung passirt, um unendlich wenig geringer ist, als die Geschwindigkeit, mit der sich die Entzündung von den oberen brennenden Gasschichten nach den unteren noch nicht brennenden hin fortpflanzt. Man hat dann nur die Ausflussgeschwindigkeit des nicht brennenden Gasgemisches bei dem Drucke, unter welchem die Flamme zurückschlug, direct zu messen, um die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung, welche dieser Ausfluss-

Fig. 64.

geschwindigkeit gleich ist, mit annähernder Genauigkeit zu erhalten. Nennt man diese Fortpflanzungsgeschwindigkeit c, den Durchmesser der Oeffnung in dünner Platte, aus der das Knallgas ausströmt d, und das Volumen Gas, welches in t Secunden unter jenem Drucke aus der Oeffnung ausströmt V, so ist:

$$c = \frac{4\,V}{\pi\,d^2\,t}.$$

Ein Versuch mit reinem Wasserstoffknallgas gab folgende Zahlen:

$V = 963000$ Cubikmillim.; $d = 1{\cdot}2$ Millim.; $t = 25$ Secund.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung in reinem Knallgase beträgt daher 34 Meter*) in der Secunde.

Es ist anzunehmen, dass die wirkliche Geschwindigkeit diese, durch den Versuch gefundene, noch etwas übertrifft, da die Abkühlung, welche der in fortschreitender Entzündung begriffene Gasstrahl an dem Rande der Ausflussöffnung erleidet, den gesuchten Werth etwas zu klein finden lässt.

Da in dem Explosionsgefäss von den oben angegebenen Dimensionen die Entfernung von der in der Axe des Gefässes befindlichen Funkenbahn bis zu der Glaswandung nur 8·5 Millimeter beträgt, so lässt sich behaupten:

---

*) Man sieht aus diesem Werthe, dass die Geschwindigkeiten, welche gewisse, auf der Sonnenoberfläche zu Zeiten bemerkbare, sich fortbewegende Lichterscheinungen zeigen, meistens viel höherer Ordnung sind, als die Geschwindigkeit, mit der sich Entzündungen in Gasgemengen fortpflanzen. Das Feld der Hypothesen, welche einzelne dieser Lichterscheinungen auf chemische Vorgänge zurückzuführen suchen, erleidet dadurch eine erhebliche Beschränkung.

dass die Zeit, in welcher die gesammte Gasmasse in jenem Gefässe zur vollständigen Verbrennung gelangte und daher ihr Temperaturmaximum erreichte, nicht mehr als $^1/_{4000}$ Secunde betrug.

Betrachtet man durch eine mit bekannter Geschwindigkeit rotirende stroboskopische Scheibe, die mit radialen Ausschnitten versehen ist, eine weisse Fläche, die durch das Licht des in dem erwähnten Gefässe explodirenden Knallgases beleuchtet wird, so findet man für die Dauer der dadurch hervorgebrachten noch sehr grellen Beleuchtung $^1/_{65}$ Secunde.

Während also die Maximaltemperatur der Verbrennung in höchstens $^1/_{4000}$ Secunde schon erreicht ist, erscheint die Temperatur nach Verlauf von $^1/_{65}$ Secunde so wenig gesunken, dass die Flamme immer noch eine grelle Beleuchtung hervorbringt.

Man sieht daraus, dass bei reinem Knallgas der in Frage stehende Fehler in den Druckmessungen wenig zu fürchten ist. Weniger günstig stellen sich diese Verhältnisse beim Kohlenoxydknallgase heraus, welches die geringe Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung von nicht einmal 1 Meter in der Secunde besitzt, dagegen aber, wie es scheint, erheblich langsam abkühlt. Demungeachtet darf man auch bei diesem Gase von Druckmessungen noch befriedigende Resultate erwarten, da die Uebereinstimmung zwischen den mit Wasserstoff und den mit diesem Gase erhaltenen Resultaten, welche wohl kaum auf Rechnung von Zufälligkeiten gesetzt werden kann, dies kaum bezweifeln lässt. Die Druckmessungen werden auf folgende Weise ausgeführt: Man lässt das zu explodirende Gemisch über Quecksilber in das Explosionsgefäss, Fig. 65, bis zu der beabsichtigten, durch einen Feilstrich bezeichneten Höhe aufsteigen, bringt die Quecksilberoberfläche im Ge-

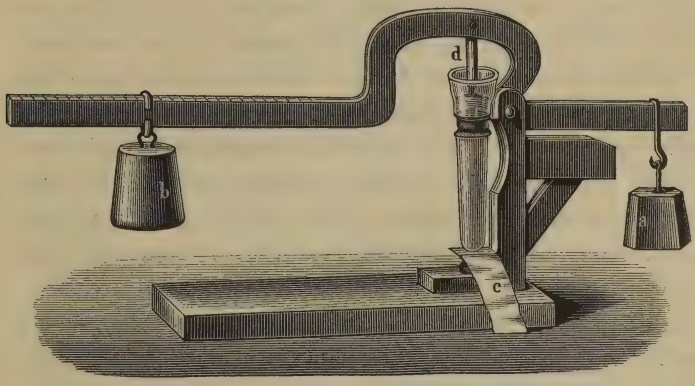
fäss mit der der Wanne in gleiches Niveau und verschliesst das Gefäss mit der aufgeschliffenen Deckplatte Fig. 66. Diese besteht aus einer dicken Scheibe von Spiegelglas mit polirter Oberfläche. Auf dieselbe ist eine eiserne zweite Platte gekittet, von der zum Ueberschlagen des Funkens ein eiserner bis über die Oberfläche der durchbohrten Glasscheibe hervorragender Stift ausgeht. Die Glasscheibe, welche man mit wenig Baumöl fettet, wird auf den mattgeschliffenen Rand des Explosionsgefässes durch Anreiben unter dem Quecksilber zum Adhäriren gebracht, das dadurch luftdicht verschlossene Gefäss aus dem Quecksilber entfernt und mit dem kleinen Glasaufsatz Fig. 67

Fig. 65.

Fig. 66.

Fig. 67.

Fig. 68.



versehen, wie es auf Fig. 68 ersichtlich ist. Dieser Glasaufsatz, der mit Wasser gefüllt wird, steckt wasserdicht

auf einem das Explosionsgefäss umschliessenden Kautschukwulst. Zur Druckmessung selbst wird die Hebelvorrichtung, Fig. 68, benutzt. Das fixirte Gewichtsstück *a* dient zum Balanciren des längeren Hebelarms, auf dessen Eintheilung das Gewichtsstück *b* verschiebbar ist, um den auf dem Verschluss des Explosionsgefässes lastenden Druck beliebig variiren zu können. Die Eisenplatte des Explosionsgefässes, auf welche der Fortsatz *d* des Hebelarms drückt, ist im Centrum mit einem Korn versehen, um die konische Spitze dieses Fortsatzes *d* concentrisch stets genau an derselben Stelle aufsetzen zu können. *c* ist eine Staniolbausche, welche mittelst eines durch den Boden des Explosionsgefässes luftdicht hindurchgeführten Platindrahtes mit dem Quecksilberinhalte des Gefässes in leitender Verbindung steht. Um den Inductionsfunken durch die ganze Höhe der Gassäule hindurchschlagen zu lassen, hat man daher nur nöthig, den einen Zuleitungsdraht mit dem metallenen Hebelarm, den anderen mit der Staniolbausche zu verbinden. Wenn der durch das Abbrennen des Gases verursachte Druck geringer ist, als der von dem Hebelarm auf die Glasplatte ausgeübte, so verbrennt das Gas ohne erheblich hörbare Explosion und ohne das Absperrwasser im Glasaufsatz in Bewegung zu setzen; im entgegengesetzten Falle wird das Sperrwasser heftig und unter geräuschvoller Explosion emporgeschleudert. Die Druckgrenzen, bei denen einerseits noch ruhige und andrerseits schon mit starker Explosion verbundene Verbrennung eintritt, lassen sich durch wenige Versuche einander so nahe rücken, dass man das Mittel aus den beiden sich am Nächsten liegenden ohne erheblichen Fehler als den gesuchten Druck betrachten kann, wie folgende Versuche zeigen:

Druck in Atmosphären.

Cyangas mit Luft	11·01	ruhige Verbrennung.
	10·90	heftige Explosion.
Kohlenoxyd mit Luft	7·34	ruhige Verbrennung.
	7·22	heftige Explosion.
Kohlenoxyd mit Sauerstoff .	10·20	ruhige Verbrennung.
	10·04	heftige Explosion.
Wasserstoff mit Sauerstoff .	9·56	ruhige Verbrennung.
	9·46	heftige Explosion.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass man dem durch den Hebelarm gemessenen Drucke noch denjenigen hinzuzufügen hat, unter welchem sich das Gas befand, als es im Explosionsgefässe abgeschlossen wurde. Ausserdem ist noch eine Correction anzubringen, welche sich auf die Adhäsion der das Gefäss verschliessenden Glasplatte bezieht. Der Druck, welchen dieselbe nöthig hat, um abzureissen, muss nämlich bei der Explosion mit überwunden werden und ist daher ebenfalls zu dem am Hebelarm gemessenen hinzuzuaddiren. Die Grösse der Adhäsion ist aber bekanntlich in erheblichem Masse von der Zeit abhängig, während welcher der Druck wirkt. Um daher diese Grösse so viel als möglich unter ähnlichen Verhältnissen, wie sie bei den Versuchen bestanden, zu messen, wurde folgender Weg eingeschlagen: Eine an der adhärirenden Glasplatte durch Schnüre befestigte, auf einer Tischplatte ruhende Wagschale wurde nach und nach mit Gewichten beschwert und die Grenze gesucht, wo bei dem raschen Emporheben des Explosionsgefässes die daran durch Adhäsion haftende Platte eben noch abriss, ohne dass die Wagschale merklich mit emporgehoben wurde.

Das Gewicht, bei welchem dieser Punkt eintrat, wurde dem am Hebelarm gemessenen hinzugefügt. Die Unsicherheit, welche der auf diese Weise gefundene Correctionswerth immer noch mit sich bringt, fällt bei den Messungen nicht sehr erheblich ins Gewicht, da derselbe nur einen kleinen Bruchtheil von dem zu messenden Gesammtdruck ausmacht. Die Genauigkeit der auf diese Weise ausgeführten Druckmessungen ist zwar nur gering, aber immer noch, wie man wohl aus den nachfolgenden Versuchen schliessen darf, gross genug, um die Gesetzmässigkeit erkennen zu lassen, von denen die Verbrennungserscheinungen der Gase beherrscht werden. Bei sämmtlichen Versuchen betrug das Gasvolumen im Explosionsrohr 18·5 cbcm. Die erzeugte cylindrische Flamme hatte eine Höhe von 8·15 cm und einen Durchmesser von 1·7 cm. Zu dem ersten und zweiten der folgenden sieben Versuche diente ein Gemenge von h Gewichtstheilen Kohlenoxydgas mit o Gewichtstheilen Sauerstoff, die gerade zur Verbrennung hinreichten; zu den Versuchen (3) bis (7) dasselbe Knallgasgemenge mit successiven Ueberschüssen von n Sauerstoff. P und P_1 sind bei diesen wie bei allen späteren Versuchen in Atmosphärendrucken angegeben.

	Versuch 1.	Versuch 2.	Versuch 3.	Versuch 4.	Versuch 5.	Versuch 6.	Versuch 7.
h	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000
o	0·5715	0·5715	0·5715	0·5715	0·5715	0·5715	0·5715
n	0·0000	0·0000	0·1850	1·4664	1·8620	2·9390	3·6960
P	0·9934	0·9804	0·9590	0·9658	0·9699	0·9763	0·9768
P_1	10·1197	10·5600	8·6940	8·1662	7·6057	6·5130	5·6867
t^0 C.	4·5	10·0	10·7	8·5	8·8	8·6	10·0

Als Werthe der in die Berechnung eingehenden Constanten wurden zu Grunde gelegt:

$\sigma_h = 0{\cdot}1753$ $\quad s_h = 0{\cdot}9674$ $\quad w = 2403$
$\sigma_o = 0{\cdot}1547$ $\quad s_o = 1{\cdot}1056$ $\quad \alpha = 0{\cdot}00366$
$\sigma_n = 0{\cdot}1547$ $\quad s_n = 1{\cdot}1056$ $\quad H = 1{\cdot}0000$
$\sigma_w = 0{\cdot}1702$ $\quad s_w = 1{\cdot}5202$ $\quad O = 8{\cdot}0000$

Bei den folgenden Versuchen (8) und (9) war dem Gemisch von 1 Gewichtstheil Kohlenoxydgas mit 0·5715 Gewichtstheilen Sauerstoff statt des überschüssigen Sauerstoffs ein successiv wachsender Ueberschuss von n Gewichtstheilen Kohlenoxydgas und bei Versuch (10) und (11) statt dieses letzteren ein Ueberschuss von Stickstoff beigemischt.

	Versuch 8.	Versuch 9.	Versuch 10.	Versuch 11.
h	1·0000	1·0000	1·0000	1·0000
o	0·5715	0·5715	0·5715	0·5715
n	1·0285	4·7444	1·8920	1·8920
P	0·9851	0·9791	0·9934	0·9802
P_1	8·7602	4·7008	7·2760	7·5720
t^0 C.	8·0	7·7	4·5	10·0

Für Versuch (8) und (9) wird:

$\sigma_n = 0{\cdot}1753$
$s_n = 0{\cdot}9674,$

und für Versuch (10):

$\sigma_n = 0{\cdot}1717$
$s_n = 0{\cdot}9713.$

Die folgenden Versuche (12) und (13) sind mit reinem elektrolytischen Knallgas, (14) mit demselben Gase und Stickstoff angestellt.

	Versuch 12.	Versuch 13.	Versuch 14.
h	1·0000	1·0000	1·0000
o	8·0000	8·0000	8·0000
n	0·0000	0·0000	26·500
P	0·9736	0·9736	7·9684
P_1	9·7300	9·5140	7·2512
t^0 C.	5·0	10·0	10·0

Die zur Berechnung dieser Versuche benutzten Werthe der in der Gleichung vorkommenden Constanten sind:

$\sigma_h = 2{\cdot}3910$	$s_h = 0{\cdot}06927$	$w = 29629$
$\sigma_o = 0{\cdot}1547$	$s_o = 1{\cdot}1056$	$\alpha = 0{\cdot}00366$
$\sigma_n = 0{\cdot}1717$	$s_n = 0{\cdot}9713$	$H = 1{\cdot}0000$
$\sigma_w = 0{\cdot}3621$	$s_w = 0{\cdot}62207$	$O = 8{\cdot}0000$

Die nachstehende Tabelle enthält die Berechnungen sämmtlicher Versuche, geordnet nach den Temperaturmaximis $t_1 - t$, welche die einzelnen auf Volumina berechneten Gasgemische von 0^0 bei der Verbrennung in einem verschlossenen Gefässe erreichen*). Columne III. giebt die Temperaturmaxima für die in Columne I. und II. aufgeführten Gemische.

*) Die Verminderung, welche die Verbrennungswärme durch die kleine Temperaturerniedrigung t erleidet, ist bei der Rechnung als ganz unerheblich ausser Acht gelassen.

Nummer des Versuches.	I.	II.	III. $t_1 - t$.	IV. x.	V. Mittel.	VI. Abweichung vom Mittel.
2	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0·0000 Vol.	3172° C.	0·351		+ 0·0194
1	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0·0000 Vol.	2893° C.	0·319		— 0·0126
12	$\frac{2}{3}$ Vol. H $\frac{1}{3}$ Vol. O	0·0000 Vol.	2854° C.	0·338	0·3360	+ 0·0064
13	$\frac{2}{3}$ Vol. H $\frac{1}{3}$ Vol. O	0·0000 Vol.	2833° C.	0·336		+ 0·0044
3	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0·1079 Vol. O	2558° C.	0·314		— 0·0176
8	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0·6857 Vol. CO	2471° C.	0·460		— 0·0421
4	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	0·8554 Vol. O	2325° C.	0·478		— 0·0241
5	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	1·0861 Vol. O	2117° C.	0·490		— 0·0121
11	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	1·2563 Vol. N	2084° C.	0·515		+ 0·0129
14	$\frac{2}{3}$ Vol. H $\frac{1}{3}$ Vol. O	1·2599 Vol. N	2024° C.	0·547	0·5021	+ 0·0449
10	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	1·2563 Vol. N	1909° C.	0·470		— 0·0321
6	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	1·7145 Vol. O	1726° C.	0·520		+ 0·0179
7	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	2·1559 Vol. O	1460° C.	0·512		+ 0·0099
9	$\frac{2}{3}$ Vol. CO $\frac{1}{3}$ Vol. O	3·1629 Vol. CO	1146° C.	0·527		+ 0·0249

Aus Columne III. dieser Zusammenstellung ergiebt sich:

1) dass im richtigen Verhältniss gemischtes Knallgas von Kohlenoxyd und Sauerstoff im Mittel aus Versuch

(1) und (2) bei der Verbrennung in einem verschlossenen Gefäss sich von 0° C. auf

3033° C.

erhitzt, wobei die Abweichung vom Mittel bei den einzelnen Versuchen 4·58 Proc. der ganzen Temperaturerhöhung beträgt;

2) dass im richtigen Verhältniss zusammengesetztes Knallgas von Wasserstoff und Sauerstoff im Mittel aus Versuch (12) und (13) bei der Verbrennung in einem verschlossenen Gefäss von 0° C. auf

2844° C.

erhitzt wird mit Abweichungen in den einzelnen Versuchen von 0·388 Procent der ganzen Temperaturerhöhung;

3) dass im richtigen Verhältniss zusammengesetztes Knallgas von Kohlenoxyd und atmosphärischer Luft im Mittel aus Versuch (10) und (11) bei der Verbrennung in einem verschlossenen Gefäss sich erhitzt von 0° C. auf

1997° C.

mit Abweichungen in den einzelnen Versuchen von 4·41 Procent der ganzen Temperaturerhöhung;

4) dass im richtigen Verhältniss zusammengesetztes Knallgas von Wasserstoff und atmosphärischer Luft nach Versuch (14) bei der Verbrennung in einem verschlossenen Gefäss eine Erhitzung erleidet von 0° C. auf

2024° C.

Columne IV. und V. lässt die auffallende Thatsache erkennen;

5) dass sowohl bei dem reinen Kohlenoxydknallgase, als auch bei dem Wasserstoffknallgase während des Temperaturmaximums $t_1 - t$, im Mittel aus (1), (2), (3), (12) und (13), von dem ganzen vorhandenen Wasserstoff oder Kohlenoxyd nur der dritte Theil, nämlich:

$$x = \frac{1}{3{\cdot}015}$$

verbrennt, während die übrigen $^2/_3$ durch Erhitzen auf jene hohen Temperaturen von 2558° bis 3033° die Fähigkeit, sich zu verbinden, verloren haben;

6) dass ferner bei denselben beiden Knallgasen, wenn 1 Vol. derselben successiv mit 0·686 bis 3·163 Vol. nicht mitverbrennenden Gases verdünnt wird und die Flammentemperatur in Folge dessen successiv von 2471° C. auf 1146° C. herabsinkt, bei allen Temperaturen innerhalb dieses Intervalls die Hälfte des Kohlenoxyds oder Wasserstoffs, nämlich im Mittel aus allen Versuchen,

$$x = \frac{1}{1{\cdot}992}$$

verbrennt, während in der anderen Hälfte Sauerstoff und Kohlenoxydgas oder Sauerstoff und Wasserstoff die Fähigkeit, sich mit einander zu verbinden, eingebüsst haben.

Die Verbrennungsproducte des reinen Kohlenoxydknallgases würden demnach bei 3033° C. bestehen aus:

Sauerstoff . . .	1 Vol.
Kohlenoxyd . .	2 „
Kohlensäure . .	1 „

ebenso die des reinen Wasserstoffknallgases bei 2844° C.:

Sauerstoff . . .	1 Vol.
Wasserstoff . . .	2 „
Wasserdampf. . .	1 „

Innerhalb der Temperaturen von 2471° C. bis 1146° C. würden sich aus den Kohlenoxydknallgasen folgende Verbrennungsproducte bilden:

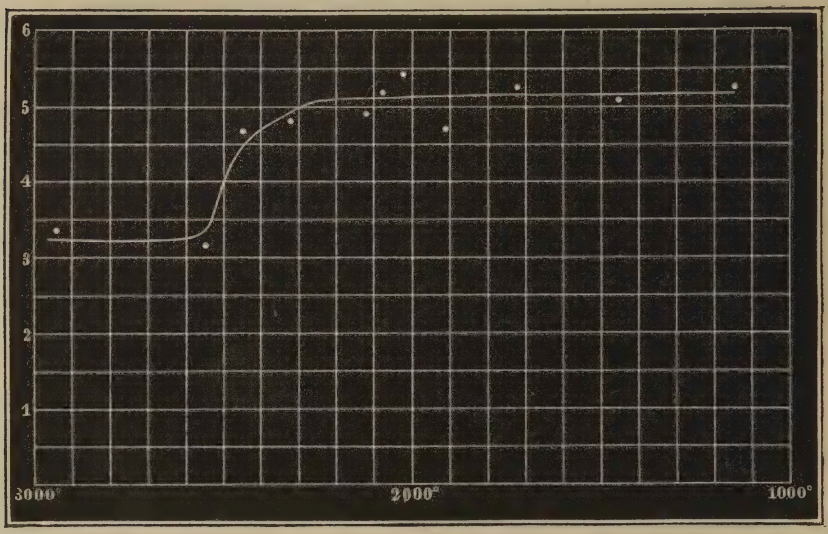
Sauerstoff . . .	1 Vol.
Kohlenoxyd . .	2 „
Kohlensäure . .	2 „

und aus dem Wasserstoffknallgas bei 2024° C.:

Sauerstoff . . .	1 Vol.
Wasserstoff . . .	2 „
Wasserdampf. .	2 „

Die folgende der Columne III. und IV. entnommene graphische Darstellung (Fig. 69), in der die Abscissen die

Fig. 69.

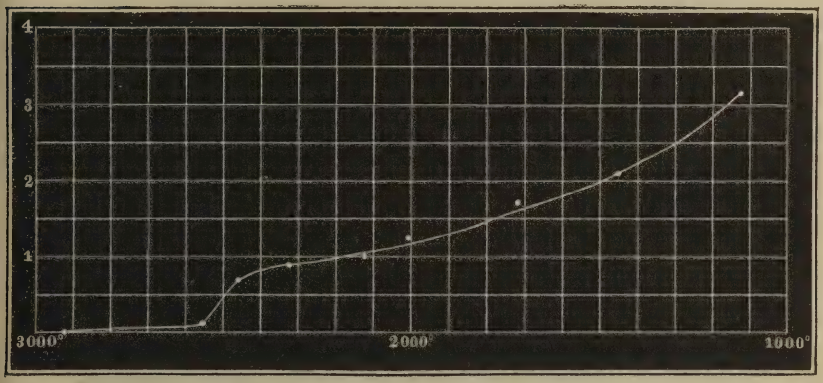


Temperaturen, die Ordinaten dagegen die von 10 Volumen Wasserstoff oder Kohlenoxydgas bei diesen Temperaturen verbrennungsfähigen Volumina darstellen, entspricht mehr einer gebrochenen als einer stetig wachsenden Curve. Die nachstehende Curve Fig. 70 stellt in der Abscissenlinie die Flammentemperaturen der untersuchten Kohlenoxydknallgase dar, bezogen auf die einem Volumen derselben überschüssig beigemengten als Ordinaten aufgetragenen Gasvolumina. Wo zwei Versuche mit demselben Gasgemisch angestellt wurden, ist der aus beiden berechnete Mittel-

werth eingetragen. In dieser Curve Fig. 70 zeigt sich ein Wendepunkt, der mit dem Wendepunkt der Curve Fig. 69 zusammenfällt.

Wenn der verbrennende Antheil der Gase mit der Temperatur nicht stetig, sondern, wie es sich in der Curve er-

Fig. 70.



kennen zu geben scheint, sprungweise wächst, so würden diese Verbrennungen in folgender Weise vor sich gehen:

Wird Kohlenoxydknallgas entzündet und seine Temperatur dadurch von 0° auf 3033° C. gesteigert, so enthält es $^2/_3$ des vorhandenen Kohlenoxydgases in unverbranntem und unverbrennlichem Zustande; die Temperatur 3033° C. erniedrigt sich jetzt durch Strahlung und Leitung auf 2558° C., ohne dass von diesen $^2/_3$ Kohlenoxydgas etwas verbrennen kann; sinkt die Temperatur um noch etwas weiter herab, so beginnt von Neuem eine Verbrennung, welche den weiteren durch Strahlung und Leitung bedingten Wärmeverlust ersetzt und die Temperatur von 2558° C. wiederherstellt, ohne eine Erhitzung über diese Temperatur bewirken zu können; daher folgt auf die von 3033° C. stetig abnehmende Temperatur abermals eine so lange constant

bleibende von 2558° C., bis gerade die Hälfte des Kohlenoxydgases verbrannt ist; es tritt jetzt eine dritte Phase ein, bei der bis zur Abkühlung des entflammten Gemisches auf mindestens 1146° C. wiederum gar keine Verbrennung erfolgt. Da das Gasgemisch nach dem Erkalten ganz aus Kohlensäure besteht, so müssen sich diese abwechselnden Phasen constanter und abnehmender Temperaturen auch noch unterhalb 1146° C. wiederholen, bis der letzte Antheil des Gases verbrannt ist.

Durchliefe die Temperatur bei der Gasverbrennung in verschlossenen Gefässen wirklich eine solche Reihe gleichbleibender, sich sprungweise ändernder Temperaturen, so müsste auch die Lichtausgabe während des Verbrennens diesen successiven Temperaturen entsprechen. Da solche sprungweise veränderlichen Helligkeitsphasen wegen ihrer schnellen Aufeinanderfolge für das Auge nicht direct erkennbar sein können, so wird man nicht erwarten dürfen, sie durch Betrachtung der kurzen bei der Explosion auftretenden Lichterscheinung anders als in einem rotirenden Spiegel wahrnehmen zu können. Durch Versuche, die ich, freilich nur mit sehr unvollkommenen Mitteln, nach dieser Richtung hin angestellt habe, ist es mir indessen nicht gelungen, ein aus verschiedenen hellen Bändern bestehendes Lichtbild wahrzunehmen. Die endgültige Entscheidung der Frage, ob die Verbrennlichkeit der Gase sich stetig oder sprungweise mit der Verbrennungstemperatur ändert, kann daher noch nicht als entschieden betrachtet werden.

3. Explosivität der Gase.

Man versteht unter dieser Eigenschaft das Druckmaximum, welches in Gefässen eingeschlossene brennbare Gasgemische bei ihrer Entzündung auf die Wände dieser Gefässe ausüben.

Die Grösse dieses Druckes hängt zunächst wesentlich von der Geschwindigkeit ab, mit der sich die Entzündung in solchen Gemischen fortpflanzt. Ich habe Seite 316 eine Methode beschrieben, durch welche sich diese Fortpflanzungsgeschwindigkeit messen lässt. Es ist dort nachgewiesen worden, dass dieselbe in Kohlenoxydknallgas ein Meter, in Wasserstoffknallgas vierunddreissig Meter in der Secunde beträgt. Der Wärmeverlust durch Strahlung und Leitung, welchen das Gasgemisch von dem Augenblick der Entzündung bis zur vollendeten Verbrennung erleidet, dauert daher im ersteren Falle ungleich länger an, als im letzteren. Das Kohlenoxydgemisch wird demnach unter sonst gleichen Umständen eine grössere Abkühlung und mithin auch eine geringere Explosivität zeigen müssen, als das Wasserstoffgemisch, obwohl, wie Seite 326 gezeigt wurde, bei gleichzeitiger Entzündung der ganzen Gasmasse das Kohlenoxydgemisch die Temperatur 3033° C., das Wasserstoffgemisch dagegen nur die Temperatur 2844° C. erreicht. Es wird dadurch erklärlich, dass Kohlenoxydknallgas von einer Stelle aus in dünnwandigen Gefässen ganz gefahrlos entzündet werden kann, während Wasserstoffknallgas unter denselben Umständen in denselben Gefässen verbrannt, diese mit heftiger Explosion zerschmettert. Man begreift daraus, dass der grösste Druck, also die heftigste Explosion, nur dann eintreten

kann, wenn die Entzündung eines Gemisches durch dessen ganze Masse gleichzeitig oder nahezu gleichzeitig erfolgt. Diesem Umstande allein ist die auffallende Erscheinung zuzuschreiben, dass unterchlorige Säure, wenn sie einerseits durch Erhitzen von einem Punkte aus und andererseits durch Insolation oder von selbst explodirt, das einemal höchst geringe, das anderemal beispiellos heftige Wirkungen hervorbringt und dass ebenso ein Gemisch von Wasserstoff und Chlor in seiner ganzen Masse durch Insolation gleichzeitig entzündet ein Glasgefäss zu den feinsten Splittern zertrümmert, wogegen das gleiche Gemisch in einem gleichen Gefäss mittelst des elektrischen Funkens, also von einer Stelle aus entzündet, ohne Gefahr abgebrannt werden kann.

Die Explosivität ist ferner wesentlich abhängig von dem Verhältniss, in welchem bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke das Volumen des unverbrannten Gemisches zu dem Volumen seiner Verbrennungsproducte steht. Bei gleicher Verbrennungstemperatur ist die Explosivität diesem Verhältnisse direct proportional. Folgende aus Tafel VII. des Anhanges berechnete Zahlen geben diese Volumenverhältnisse für eine Anzahl brennbarer Gasgemische:

1 Vol. Wasserstoffknallgas	giebt	0·666	Vol. Verbrennungsprod.
1 Vol. Kohlenoxydknallgas	„	0·666	„ „
1 Vol. Acetylenknallgas	„	0·857	„ „
1 Vol. Cyanknallgas	„	1·000	„ „
1 Vol. Aethylwasserstoffknallgas	„	1·000	„ „
1 Vol. Aethylenknallgas	„	1·000	„ „
1 Vol. Methylknallgas	„	1·111	„ „
1 Vol. Ditetrylknallgas	„	1·143	„ „
1 Vol. Aethylknallgas	„	1·200	„ „

Aus diesen Angaben ersieht man, dass von einem Volumen Wasserstoffknallgas ein nahezu nur halb so

grosses Volumen an Verbrennungsproducten erhalten wird, als von einem Volumen Aethylknallgas, und dass mithin das letztere Gemisch bei gleicher Verbrennungstemperatur eine doppelt so grosse Explosivität zeigen müsste, als Wasserstoffknallgas. Diess stimmt vollkommen mit der Erfahrung überein, welche man bei dem Abbrennen verschiedener Knallgase in dünnwandigen, mit einem Tuch umwickelten Arzneiflaschen machen kann. Bei Wasserstoffknallgas erzeugt das in der Hand zertrümmerte Glas kaum einen bemerkbaren Stoss, während die Erschütterung fast unerträglich wird, wenn man unter gleichen Verhältnissen Aethylknallgas explodiren lässt.

Endlich noch wird die Explosivität durch alle Umstände beeinflusst, welche die Verbrennungstemperatur des Gasgemisches verändern. Auf das Heftigste explodirende Gasgemenge, welche selbst enge, sehr dickwandige Eudiometerröhren zertrümmern, lassen sich völlig gefahrlos selbst in äusserst dünnwandigen Röhren abbrennen, wenn man ihre Verbrennungstemperatur durch Beimischung anderer nicht selbst an der Verbrennung theilnehmender Gase herabdrückt. Macht man von diesem bei Gasanalysen oft ganz unentbehrlichen Mittel Gebrauch, so muss man, um unvollkommenen Verbrennungen vorzubeugen, niemals allzu niedere Verbrennungstemperaturen eintreten lassen. Aus diesem Grunde fehlerhafte Verbrennungen geben sich sogleich dadurch zu erkennen, dass man im Eudiometerrohr das Fortschreiten der Entzündung mit blossem Auge verfolgen kann, und dass man sogar, wenn zufällig die äusserste Grenze der Verbrennlichkeit eingetreten ist, von dem überspringenden elektrischen Funken aus einen Feuerball langsam im Eudiometer niedersinken sieht. Verbrennungsanalysen, bei welchen sich solche Erscheinungen zu erkennen geben, sind unter allen Umständen zu verwerfen

und mit einem geringeren Zusatz des unverbrennlichen Gases zu wiederholen.

Für einfache Gasgemische, deren Verbrennungsproducte bei der während der Verbrennung herrschenden Temperatur nicht theilweise in ihre Elemente zerfallen, und die durch ihre ganze Masse gleichzeitig entzündet werden, lässt sich die Explosivität berechnen. Giebt die Volumeneinheit eines solchen Gasgemisches v Volumina Verbrennungsproducte, beide von 0^0 C. und unter dem Drucke einer Atmosphäre angenommen, so ist das Druckmaximum P in Atmosphärendrucken:

8) . . . . . $P = (1 + 0{\cdot}00366\,t)\,v$

wo t die Verbrennungstemperatur bedeutet. t lässt sich aus Gleichung (1) dieses Abschnittes mit Hülfe der Verbrennungswärme und der specifischen Wärme, jedoch, wie bereits bemerkt wurde, nur für den speciellen Fall berechnen, dass die Gemengtheile des Gasgemisches bei der Temperatur t noch nicht, wie gewöhnlich, ihre Verbindbarkeit theilweise einbüssen. Die dadurch sehr beschränkte Anwendbarkeit der Formel 8) macht es in den meisten Fällen nöthig, die Explosivität nach dem Seite 315 beschriebenen Verfahren direct durch Versuche zu bestimmen. In Columne III. der folgenden Tabelle ist die durch die S. 325 mitgetheilten Versuche gefundene, in Atmosphärendrucken gemessene Explosivität für die in Columne I. und II. aufgeführten Gasgemische zusammengestellt:

Nummer des Versuches.	I. Knallgase.	II. Beigemischtes Gas.	III. Atmosphärendruck.
2	1 Vol. $\left\{\begin{matrix}2/3\ CO\\1/3\ O\end{matrix}\right.$	0·0000	10·1
1	1 Vol. $\left\{\begin{matrix}2/3\ CO\\1/3\ O\end{matrix}\right.$	0·0000	10·6
12	1 Vol. $\left\{\begin{matrix}2/3\ H\\1/3\ O\end{matrix}\right.$	0·0000	9·7
13	1 Vol. $\left\{\begin{matrix}2/3\ H\\1/3\ O\end{matrix}\right.$	0·0000	9·5
3	1 Vol. $\left\{\begin{matrix}2/3\ CO\\1/3\ O\end{matrix}\right.$	0·1079 Vol. O	8·6
8	1 Vol. $\left\{\begin{matrix}2/3\ CO\\1/3\ O\end{matrix}\right.$	0·6857 Vol. CO	8·8
4	1 Vol. $\left\{\begin{matrix}2/3\ CO\\1/3\ O\end{matrix}\right.$	0·8554 Vol. O	8·2
5	1 Vol. $\left\{\begin{matrix}2/3\ CO\\1/3\ O\end{matrix}\right.$	1·0861 Vol. O	7·6
11	1 Vol. $\left\{\begin{matrix}2/3\ CO\\1/3\ O\end{matrix}\right.$	1·2563 Vol. N	7·6
14	1 Vol. $\left\{\begin{matrix}2/3\ H\\1/3\ O\end{matrix}\right.$	1·2599 Vol. N	7·3
10	1 Vol. $\left\{\begin{matrix}2/3\ CO\\1/3\ O\end{matrix}\right.$	1·2563 Vol. N	7·3
6	1 Vol. $\left\{\begin{matrix}2/3\ CO\\1/3\ O\end{matrix}\right.$	1·7145 Vol. O	6·5
7	1 Vol. $\left\{\begin{matrix}2/3\ CO\\1/3\ O\end{matrix}\right.$	2·1559 Vol. O	5·7
9	1 Vol. $\left\{\begin{matrix}2/3\ CO\\1/3\ O\end{matrix}\right.$	3·1629 Vol. CO	4·7

4. Entzündungstemperatur der Gase.

Sie ist die niedrigste Temperatur, bei welcher Gemengtheile eines Gasgemisches die Fähigkeit erlangen, sich mit einander zu verbinden. Denkt man sich in einer, verbindungsfähige Bestandtheile enthaltenden Gasmasse eine Gasschicht durch äussere Ursachen auf die Entzündungstemperatur erhitzt, so wird die Verbindung in dieser Schicht erfolgen und durch die dabei erzeugte Verbrennungswärme eine Temperaturerhöhung eintreten. Ist diese Temperaturerhöhung hinreichend, um die angrenzende Schicht durch die an dieselbe abgegebene Wärme auf die Entzündungstemperatur zu erhitzen, so wird auch diese Schicht verbrennen, und ebenso alle folgenden, bis zur vollendeten Verbrennung. Reicht dagegen die Verbrennungswärme nicht aus, der nächstgelegenen Schicht die Entzündungstemperatur zu ertheilen, so erscheint das Gasgemisch als ein unverbrennliches. Erniedrigt man daher die Verbrennungstemperatur eines brennbaren Gemisches dadurch, dass man es mit einem unverbrennlichen in steigendem Verhältniss mischt, so gelangt man an eine Grenze, wo die Entzündlichkeit aufhört. Diese Grenze ist so scharf, dass schon ein sehr kleiner Zusatz des unverbrennlichen Gases ein leicht verbrennliches Gasgemisch zu einem völlig unverbrennlichen machen kann, wie folgende mit elektrolytischem Knallgas angestellte Versuche zeigen:

Versuch 15.

Nicht entzündliches Gemisch.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Kohlensäure	122·4	0·6780	5·7	81·29
+ Wasserstoffknallgas . .	156·9	0·7128	5·7	109·55

Entzündliches Gemisch.

Kohlensäure	122·4	0·6780	5·7	81·29
Wasserstoffknallgas . . .	156·1	0·7191	5·3	110·12
Nach der Verbrennung . .	123·9	0·6807	5·5	82·68

	Unverbrennliches Gemisch.	Verbrennliches Gemisch.
Kohlensäure	74·21	73·82
Wasserstoffknallgas	25·79	26·18
	100·00	100·00

Ein Gemisch von Kohlensäure und Knallgas ist daher schon nicht mehr entzündlich, wenn sein Gehalt an dem letzteren Gase 25·8 Proc. beträgt. Steigt dieser Gehalt auf 26·2, also nur um vier Tausendstel, so tritt schon eine fast vollständige Verbrennung ein.

Solche Grenzbestimmungen der Verbrennlichkeit geben für einzelne Fälle ein Mittel an die Hand, die Entzündungstemperatur festzustellen. Für ein Gemisch von Wasserstoffknallgas und Sauerstoff ergiebt sich diese Grenze aus folgenden Versuchen:

Versuch 16.

Nicht entzündliches Gemisch.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Sauerstoff	194·0	0·7111	6·3	134·84
Wasserstoff	202·9	0·7203	5·7	143·16
Nach Durchschlagen des Funkens	203·5	0·7173	5·7	142·99

Entzündliches Gemisch.

Sauerstoff	191·0	0·7086	5·8	132·53
Wasserstoff	201·7	0·7172	5·8	141·65
Nach Durchschlagen des Funkens	192·8	0·7000	5·8	132·15

	Unverbrennlich.	Verbrennlich.
Sauerstoff	91·28	90·34
Wasserstoffknallgas	8·72	9·66
	100·00	100·00

Die Grenze der Verbrennlichkeit ist hier eine ganz andere als bei dem vorhergehenden, mit einem Ueberschuss von Kohlensäure ausgeführten Versuche. Das den Sauerstoffüberschuss enthaltende Gasgemenge büsst seine Verbrennlichkeit erst ein, wenn der Knallgasgehalt auf 8·72 Procent herabgesunken ist, erlangt sie aber schon wieder bei einem Knallgasgehalt von 9·66. Nach Formel (2) würde die Verbrennungstemperatur des nicht entzündlichen 8·72 Procent Knallgas enthaltenden Gemenges sein:

705·1° C.

Die gesuchte Entzündungstemperatur muss daher über 705·1° C. liegen. Für 9·66 Procent Knallgas enthaltende Gemenge giebt Gleichung (2) die Verbrennungstemperatur:

782·2° C.

Die Entzündungstemperatur muss daher unter 782·2°, also zwischen 705·1° und 782·2° liegen, und beträgt mithin im Mittel beider Zahlen:

743·6° C.

mit einem wahrscheinlichen Fehler von 38·5° C. Da man nicht annehmen kann, dass Wasser bei 700° bis 800° schon theilweise in seine Elemente zerfällt, so ist der Bedingung genügt, welche die Formel (2) fordert.

Die Daten des vorhergehenden Versuches mit Gemischen von Kohlensäure und Knallgas geben die Entzündungstemperatur:

1542° C.

Da aber bei so hohen Hitzegraden der Wasserstoff erweislich nicht mehr vollständig verbrennt, und mithin die Bedingung der Unzersetzbarkeit des Wassers, auf welche sich die zur Rechnung dienende Formel (2) stützt, nicht erfüllt ist, so kann die gefundene Zahl nicht richtig sein, und die gesuchte Entzündungstemperatur in diesem Falle überhaupt nicht auf dem angegebenen Wege gefunden werden. Auch die S. 311 u. f. angegebene Methode zur Berechnung der Verbrennungstemperaturen in hohen Hitzegraden, welche sich auf die Messung des von dem verbrennenden Gasgemisch ausgeübten Druckes stützt, ist hier nicht ausführbar, da es kein Mittel giebt, diese Drucke bei Gasen, die, wie es die Versuche fordern, der Grenze der Verbrennlichkeit nahestehen, mit hinlänglicher Genauigkeit zu bestimmen.

5. Unzureichende Verbrennungen.

Wenn ein oder mehrere Gase mit einem anderen in unzureichender Menge vorhandenen verbrennen, so können sich mehrere Producte bilden, deren relative Mengen von dem Verhältniss abhängen, in denen die verbrennenden Gase mit einander gemischt sind. Verbrennt man z. B. Cyangas mit weniger Sauerstoff, als zur Umwandlung des Kohlenstoffs in Kohlensäure nöthig ist, so enthalten die unter Ausscheidung von Stickstoff gebildeten Verbrennungsproducte ausser Kohlensäure noch Kohlenoxyd, wie folgende Versuche zeigen:

Versuch 17.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Cyangas	160·1	0·1789	23·3	26·39 = *a*
Atmosphärische Luft .	413·2	0·4292	23·2	163·47 = *b*
Sauerstoff	451·5	0·4654	23·2	193·68 = *c*
Cyangas	466·0	0·4741	22·5	204·13 = *d*
Nach der Explosion .	477·9	0·4890	21·9	216·36 = *e*

Die Gase wurden vollkommen rein und trocken angewandt.

Das unter dem Drucke 0·4741 m stehende Gasgemisch *d* liess sich noch nicht durch den elektrischen Funken entzünden; als dessen Druck auf 0·6550 m erhöht wurde, trat eine sehr stürmische Verbrennung bei dem Durchschlagen des Funkens ein unter Vergrösserung des Volumens von *d* auf *e*.

Wenn Cyangas mit Sauerstoff nur zu Kohlensäure und Stickstoff verbrennt, so bleibt das Volumen des Gemenges

vor der Verbrennung und nach derselben dasselbe. Bei der Verbrennung von 1 Vol. Cyangas tritt nämlich durch Verschwinden von 1 Vol. Cyan und 2 Vol. Sauerstoff eine Volumenverminderung von drei ein; durch das Freiwerden von 1 Vol. Stickstoff und die Bildung von 2 Vol. Kohlensäure ergiebt sich aber eine Volumenvermehrung von drei; das Volumen des Gasgemisches ändert sich daher bei der Verbrennung nicht.

Bei der Verbrennung von 1 Vol. Cyangas zu Kohlenoxyd und Stickstoff tritt eine dem Volumen des Cyans gleiche Volumenvergrösserung auf, weil 1 Vol. Cyan und 1 Vol. Sauerstoff, also zusammen 2 Vol. verschwinden, dafür aber 2 Vol. Kohlenoxyd und 1 Vol. Stickstoff, also 3 Vol. erzeugt werden. Nennt man daher die bei der Verbrennung beobachtete Volumenvermehrung V und das Volumen des bei der Verbrennung gebildeten Kohlenoxyds v, so ist:

$$v = 2\,V.$$

Bezeichnet man ferner das Volumen des unzureichend vorhandenen Sauerstoffs mit V_s, so ergiebt sich die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure v_k aus der Gleichung:

$$v_k = V_s - V.$$

Das benutzte Gas bestand dem Versuch 17 zufolge in 100 Theilen aus:

Cyan	18·05
Sauerstoff	28·87
Stickstoff	53·08
	100·00

Die Verbrennung desselben giebt folgende Rechnungselemente:

$$(e - d) = V = 12{\cdot}23$$
$$(c - b) + 0{\cdot}2096\,(b - a) = V_s = 58{\cdot}94.$$

Durch Substitution dieser Werthe in die Gleichungen erhält man für die Verbrennungsproducte folgende Volumina:

Kohlenoxyd	24·46
Kohlensäure	46·71.

Das Kohlenoxydvolumen verhält sich daher zu dem Volumen der Kohlensäure wie 1 : 1·91, also nahe wie 1 : 2.

Bei dem folgenden mit einem ebenfalls scharf ausgetrockneten ähnlichen aber weniger nahe an der Grenze der Entzündlichkeit stehenden Gasgemenge angestellten Versuche war die Explosion eine sehr heftige, und in Folge dessen die Bildung von Spuren salpetriger Säure nicht ganz zu vermeiden, wodurch der Kohlensäuregehalt etwas zu gross gefunden werden musste:

Versuch 18.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Cyan	289·2	0·3097	22·2	82·83 = a
Sauerstoff	388·4	0·4061	22·4	145·78 = b
Atmosphärische Luft .	618·5	0·6257	22·7	357·30 = c
Nach der Explosion .	671·6	0·6734	22·6	417·71 = d

100 Vol. des Gasgemenges bestehen diesen Daten zufolge aus:

Cyan	23·18
Sauerstoff	30·00
Stickstoff	46·82
	100·00

Als Rechnungselemente erhält man:

$$(d - c) = V = 60{\cdot}41$$
$$(b - a) + 0{\cdot}2096\ (c - b) = V_s = 107{\cdot}29.$$

Aus denselben ergiebt sich, dass auf 2 Vol. Kohlenoxyd 5·15 Vol. Kohlensäure gebildet werden, dem einfachen Verhältniss von 2 : 5 nahe kommend.

Bei der unvollkommenen Reduction von Stickoxyd durch Wasserstoff unter Zusatz von Stickoxydul, welche Seite 95 u. f. näher erörtert ist, zeigte sich gleichfalls ein einfaches Verhältniss zwischen den Reductionsproducten. Das fragliche vollkommen getrocknete Gasgemenge bestand aus:

Stickoxyd	12·45
Stickoxydul	32·24
Wasserstoff	55·31
	100·00

Bei der Entzündung desselben wurde das Stickoxyd eines Theils zu Stickstoff, anderen Theils zu Stickoxydul reducirt. Den a. a. O. angestellten Betrachtungen zufolge verhielt sich der zu Stickstoff reducirte Antheil zu dem in Stickoxydul übergegangenen wie 8·60 : 21·62, oder wie:

2 : 5·03,

also nahezu wie 2 : 5.

Erhitzt man alkoholische Kalilösung mit Bromoform, so entsteht unter Abscheidung von Wasser aus dem Alkohol Elayl und gleichzeitig aus der gebildeten Ameisensäure Kohlenoxyd und Wasser. Für das so erhaltene Gasgemenge ergab die Analyse 32 Seite 134 die Zusammensetzung:

Elayl	24·94
Kohlenoxyd	75·06
	100·00

Auch bei diesen gleichzeitig nebeneinander vorgehenden Zersetzungen zeigen die Volumina der gasförmigen Zersetzungsproducte das einfache Verhältniss:

1 : 3·01.

Alle diese Versuche scheinen darzuthun, dass, wenn mehreren Gasen ein in unzureichender Menge vorhandenes Gas zur Verbrennung oder Reduction dargeboten wird, die Volumina der nebeneinander gebildeten Verbrennungs- oder Reductionsproducte in Verhältnissen auftreten, welche kleinen ganzen Zahlen entsprechen. Wäre dies unter allen Umständen der Fall, so würde daraus mit Nothwendigkeit folgen, dass die Verbrennungsproducte bei stetiger Vermehrung oder Verminderung der mit dem unzureichend vorhandenen Gase verbrennenden Gemengtheile nicht stetig wachsen können, sondern sich sprungsweise nach einfachen Volumenverhältnissen ändern müssen. Folgende mit einem feuchten Gasgemenge von elektrolytischem Knallgas und Kohlenoxyd ausgeführte Verbrennungsversuche scheinen dies zu bestätigen.

Versuch 1.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Elektrolytisches Knallgas .	42·7	0·6232	22·2	24·61
Nach Zusatz v. Kohlenoxyd	132·0	0·7350	22·2	89·73
Zur Verbrennung benutzt:				
Angewandtes Gas . . .	145·8	0·7338	22·3	98·92
Nach der Verbrennung .	124·1	0·7318	22·4	83·93

Versuch 2.

Elektrolytisches Knallgas .	123·6	0·3210	3·4	39·19
Nach Zusatz v. Kohlenoxyd	261·1	0·4527	3·3	116·79
Nach der Explosion . . .	220·1	0·4130	3·0	89·92

Versuch 3.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0° und 1 m Druck.
Elektrolytisches Knallgas .	57·6	0·6422	22·4	34·19
Nach Zusatz v. Kohlenoxyd	130·3	0·7085	22·5	85·29

Zur Verbrennung benutzt:

Angewandtes Gas . . .	119·5	0·7293	22·5	80·52
Nach der Verbrennung. .	87·2	0·7293	22·5	58·76

Versuch 4.

Elektrolytisches Knallgas .	120·4	0·3084	5·3	36·43
Nach Zusatz v. Kohlenoxyd	193·0	0·3806	4·7	72·21
Nach der Explosion . . .	134·7	0·3308	3·8	43·95

Versuch 5.

Elektrolytisches Knallgas .	104·0	0·6713	22·3	64·55
Nach Zusatz v. Kohlenoxyd	150·0	0·7358	22·5	101·98

Zur Verbrennung benutzt:

Angewandtes Gas . . .	113·4	0·7234	22·6	75·77
Nach der Verbrennung. .	58·2	0·6667	22·7	35·83

Versuch 6.

Elektrolytisches Knallgas .	121·3	0·3182	3·0	38·18
Nach Zusatz v. Kohlenoxyd	152·9	0·3523	2·6	53·36
Nach der Verbrennung. .	76·2	0·2766	2·8	20·86

Versuch 7.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Elektrolytisches Knallgas .	123·4	0·3229	2·4	39·50
Nach Zusatz v. Kohlenoxyd	147·4	0·3436	2·3	50·22
Nach der Explosion . . .	61·3	0·2589	1·9	15·76

Versuch 8.

Elektrolytisches Knallgas .	65·7	0·6321	22·7	38·35
Nach Zulassung v. Wasserstoff	98·0	0·6645	22·8	60·11
Nach Zulassung v. Kohlenoxyd	151·9	0·7165	23·0	100·38

Zur Verbrennung benutzt:

Angewandtes Gas . . .	168·6	0·7194	23·0	111·87
Nach der Verbrennung. .	112·4	0·7206	23·0	74·71

Versuch 9.

Elektrolytisches Knallgas .	119·3	0·3004	6·5	35·01
Nach Zusatz v. Kohlenoxyd	139·9	0·3207	7·0	43·75
Nach der Explosion . . .	52·9	0·2421	5·3	12·56

Aus diesen Analysen ergeben sich folgende der Verbrennung unterworfene Gasgemische:

	Vers. 1.	Vers. 2.	Vers. 3.	Vers. 4.	Vers. 5.
Sauerstoffvolumen .	100·0	100·0	100·0	100·0	100·0
Wasserstoffvolumen .	200·0	200·0	200·0	200·0	200·0
Kohlenoxydvolumen .	793·8	594·0	448·4	294·7	174·0

	Vers. 6.	Vers 7.	Vers. 8.	Vers. 9.
Sauerstoffvolumen . .	100·0	100·0	100·0	100·0
Wasserstoffvolumen. .	200·0	200·0	370·2	200·0
Kohlenoxydvolumen .	119·3	81·4	315·0	74·9

Um zu berechnen, mit wie viel Wasserstoff und Kohlenoxyd die in den vorstehenden Gasgemengen enthaltenen 100 Vol. Sauerstoffgas verbrannten, braucht man nur das in Folge der Verbrennung bei den einzelnen Gasgemengen verschwundene Gasvolumen zu kennen, welches sich aus den angeführten Analysen ergiebt. Nennt man dasselbe V_c und das verbrannte Sauerstoffvolumen V_s, so ergiebt sich das Volumen der gebildeten Kohlensäure v_k und des gebildeten Wasserdampfes v_w aus den leicht verständlichen Gleichungen:

$$3V_s - V_c = v_k,$$
$$V_c - V_s = v_w.$$

Die aus den Versuchen abgeleiteten Werthe von V_s und V_c sind folgende:

	Vers. 1.	Vers. 2.	Vers. 3.	Vers. 4.	Vers. 5.
V_s . .	100·0	100·0	100·0	100·0	100·0
V_c . .	165·7	205·7	202·3	232·7	249·8

	Vers. 6.	Vers. 7.	Vers. 8.	Vers. 9.
V_s . .	100·0	100·0	100·0	100·0
V_c . .	255·4	261·7	260·8	267·3

Daraus erhält man für die bei den einzelnen Verbrennungen gebildeten Volumina Kohlensäure und Wasserdampf:

	Vers. 1.	Vers. 2.	Vers. 3.	Vers. 4.	Vers. 5.
Kohlensäure . .	67·1	47·1	48·8	33·7	25·1
Wasserdampf . .	32·9	52·9	51·2	66·3	74·9
	100·0	100·0	100·0	100·0	100·0

	Vers. 6.	Vers. 7.	Vers. 8.	Vers. 9.
Kohlensäure . . .	22·3	19·1	19·6	16·3
Wasserdampf. . .	77·7	80·9	80·4	83·7
	100·0	100·0	100·0	100·0

In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser Versuche zusammengestellt. Die erste Verticalspalte enthält die Nummer der Versuche, die zweite die Volumenzusammensetzung der unverbrannten Gase, die dritte das Volumenverhältniss der gebildeten Verbrennungsproducte.

I.	II.			III.	
Nr.	O	H	CO	CO_2	HO
1	1	2	7·94	1	0·49
2	1	2	5·94	1	1·12
3	1	2	4·48	1	1·05
4	1	2	2·95	1	1·97
5	1	2	1·47	1	2·98
6	1	2	1·19	1	3·48
7	1	2	0·81	1	4·24
8	1	3·7	3·15	1	4·10
9	1	2	0·74	1	5·14

Bei Versuch 1, 3, 4, 5 treten solche annähernd sprungweise wachsende Volumenverhältnisse hervor; bei Versuch 2, 6, 7, 8, 9 dagegen geben sich erhebliche Abweichungen von einer solchen Regelmässigkeit zu erkennen.

Alle diese vor länger als 20 Jahren von mir angestellten Versuche fallen in eine Zeit, wo die Zersetzung des Wasserdampfes und der Kohlensäure bei den Seite 311 u. f. betrachteten in den Flammen herrschenden Temperaturen noch nicht bekannt war. Es lag daher damals kein Grund

vor, die Verbrennungen mit zuvor getrockneten Gasen anzustellen. Neuerdings hat Professor Horstmann darauf aufmerksam gemacht, dass die bei den eben betrachteten Versuchen beobachteten Regelmässigkeiten in Folge des Wasserdampfes in den Gasen durch Zufall herbeigeführt sein können und durch eine eben so sorgfältige als umfassende Untersuchung gezeigt, dass Gasgemische von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff, wenn sie vollkommen trocken angewandt werden, sich zu continuirlich, nicht sprungweise wachsenden oder abnehmenden Verbrennungsproducten vereinigen. Gegen seine Versuche so wie gegen die meinigen und alle später angestellten kann nur noch der Einwand gemacht werden, dass eine von einem Punkt aus entzündete Gassäule in ihren verschiedenen Schichten sehr verschiedene von den Dimensionen des Instrumentes abhängige Temperaturen besitzen muss, die möglicher Weise im positiven oder negativen Sinne wirkend, sprungweise auftretende einfache Verhältnisse scheinbar herbeiführen oder wirklich vorhandene verwischen können. Es ist nämlich oben S. 317 gezeigt worden, dass die Fortpflanzung der Entzündung in Gasgemischen verhältnissmässig sehr langsam erfolgt und zwar viel langsamer, als die Luftwelle, welche von dem explodirenden Gase im Eudiometer erzeugt wird. Während, wie a. a. O. gezeigt ist, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung in reinem Kohlenoxydgas nur 1 Meter, ferner die des reinen Wasserstoffknallgases gegen 30 Meter in der Secunde beträgt, schreitet die im Momente der Entzündung erzeugte Luftwelle mit einer gegen 300 Meter in der Secunde betragenden Geschwindigkeit fort. Die unter den zuerst entzündeten Gasschichten befindlichen Schichten müssen daher stellenweise schon im hohen Grade comprimirt sein, ehe die Entzündung zu ihnen gelangt, und durch ihre Com-

pression erhebliche Erhitzungen erleiden, die sich zu den Verbrennungstemperaturen addiren. Um diesen störenden Einfluss der bei der Explosion eintretenden ungleichen Compression zu eliminiren, habe ich bei den folgenden mit vollkommen getrockneten und gleichmässig gemischten Gasen angestellten Versuchen diese durch den veränderlichen Druck bedingte Ungleichheit in der Erhitzung dadurch beseitigt, dass die Gassäule in ihrer ganzen Länge gleichzeitig oder doch fast gleichzeitig entzündet wurde. Es geschah dies auf die Weise, dass durch die ganze Länge des Eudiometers eine Reihe dicht auf einander folgender Funken erzeugt wurden. Da die Zeitdauer, während welcher sämmtliche Funken in der ganzen Länge des Eudiometers überschlagen als unendlich klein gegen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung sowohl wie der dadurch erzeugten Luftwelle betrachtet werden kann, so darf man annehmen, dass die Compression und also auch die Verbrennungstemperatur in allen Gasschichten nahezu dieselbe war.

Um die Funken in der angegebenen Art herzustellen, wurden kurze gleich lange Stücke von pferdehaardickem Platindraht durch Hirsekorngrosse an deren Enden angeschmolzene Glasperlen mit einander so durch Einschmelzen verbunden, dass immer je zwei durch die Glasperle isolirte Drahtenden nur etwa 0·2 Millimeter weit von einander abstanden. Eine solche Kette, an der leicht durch eine kleine Inductionsrolle 40 bis 50 Funken zum Ueberschlagen gebracht werden konnten, lief an der inneren Glaswand des Eudiometers vom Kopf bis zum Fusse desselben herab und war an ihren beiden Enden mittelst durch die Eudiometerwand eingeschmolzene dickere Platindrähte nach aussen geführt, um den Funkendraht mit der Inductionsrolle in Verbindung setzen zu können.

Diese Versuche ergaben:

Versuch 10.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Kohlenoxyd	188·7	0·5483	10·0	99·81
Elektrolytisches Knallgas .	242·2	0·6018	10·2	140·51
Nach der Explosion . . .	211·1	0·5622	10·0	114·49

Versuch 11.

Kohlenoxyd	181·5	0·5516	2·7	99·13
Elektrolytisches Knallgas .	246·0	0·6154	4·6	148·88
Nach der Explosion . . .	205·2	0·5684	3·7	115·08

Versuch 12.

Kohlenoxyd	200·6	0·5669	4·8	111·75
Elektrolytisches Knallgas .	283·6	0·6494	5·3	180·67
Nach der Explosion . . .	228·8	0·5876	5·3	131·88

Versuch 13.

Kohlenoxyd	187·2	0·5513	6·6	100·77
Elektrolytisches Knallgas .	263·8	0·6260	7·3	160·84
Nach der Explosion . . .	213·7	0·5679	7·2	118·24

Versuch 14.

Kohlenoxyd	175·1	0·5356	8·4	90·99
Elektrolytisches Knallgas .	266·1	0·6245	8·7	161·05
Nach der Explosion . . .	204·0	0·5544	9·1	109·49

Versuch 15.

	Vol.	Druck.	Temp. C.	Vol. bei 0^0 und 1 m Druck.
Kohlenoxyd	169·6	0·5242	9·3	85·98
Elektrolytisches Knallgas .	287·5	0·6397	10·0	177·42
Nach der Explosion . . .	203·4	0·5476	10·0	107·45

Nach diesen Versuchen sind die Volumenzusammensetzungen der untersuchten Gemische:

	Vers. 10.	Vers. 11.	Vers. 12.	Vers. 13.	Vers. 14.	Vers. 15.
Sauerstoff . .	100·0	100·0	100·0	100·0	100·0	100·0
Wasserstoff .	200·0	200·0	200·0	200·0	200·0	200·0
Kohlenoxyd .	735·7	597·8	486·4	503·3	389·6	282·1

und die zur Berechnung der Verbrennungsproducte derselben abgeleiteten Elemente:

	Vers. 10.	Vers. 11.	Vers. 12.	Vers. 13.	Vers. 14.	Vers. 15.
V_s	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00
V_c	191·73	203·83	212·38	212·76	220·77	229·55

Diese Elemente ergeben folgende Zusammensetzung der erhaltenen Verbrennungsproducte:

Kohlensäure .	54·13	48·08	43·81	43·62	39·62	35·23
Wasserdampf.	45·87	51·92	56·19	56·38	60·38	64·77
	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

In Columne III. der folgenden Tabelle sind die Verhältnisse, in denen die, aus den Gemischen in Columne II. gebildeten Verbrennungsproducte zu einander stehen, zusammengestellt:

I.	II.			III.	
Nr.	O	H	CO	CO_2	HO
10	1	2	7·36	1	0·85
11	1	2	5·98	1	1·08
12	1	2	4·87	1	1·28
13	1	2	5·03	1	1·29
14	1	2	3·90	1	1·53
15	1	2	2·82	1	1·83

Man sieht aus diesen Zahlen, dass die einfachen Zahlenverhältnisse, welche mit den feucht verbrannten Gasen erhalten wurden, hier nicht mehr hervortreten und dass mithin bei stetig abnehmendem Kohlenoxydgehalt das Verhältniss zwischen Wasserdampf und Kohlensäure nicht sprungweise, sondern, ganz wie es Horstmann auch bei nicht gleichzeitiger Entzündung seiner Gasgemische gefunden hat, stetig wächst.

Nach diesen Ergebnissen wird es sehr wahrscheinlich, dass die im Anfange dieses Abschnittes bei den Verbrennungsversuchen mit Cyan und Stickoxyd gefundenen einfachen Verhältnisse ebenfalls in einem Zusammentreffen zufälliger Umstände zu suchen sind. Um darüber Gewissheit zu erlangen, wird man am besten das oben betrachtete aus Cyan und atmosphärische Luft zusammengesetzte Gemenge, welches bei der Verbrennung auf 1 Vol. Kohlenoxyd 1·91 Vol. Kohlensäure gab, als Ausgangspunkt der Untersuchung wählen. Bei allmäliger Veränderung des Cyangehaltes in diesem Gemenge und Ver-

brennung der Gemische mittelst der oben beschriebenen Funkenkette wird sich leicht ermitteln lassen, ob sich bei den Gemischen mit allmälig verändertem Cyangehalt das Verhältniss 1 : 1·91 stetig oder sprungweise ändert.

ANHANG.

TAFELN

ZUR

BERECHNUNG DER ANALYSEN.

I.

Tafel der Tension des Wasserdampfes für die Temperaturen von — 2° bis + 35° C., nach Regnault.

° C.	Tension	° C.	Tension	° C.	Tension	° C.	Tension
0	mm	0	mm	0	mm	0	mm
— 2·0	3·955	+ 2·0	5·302	+ 6·0	6·998	+ 10·0	9·165
1·9	3·985	2·1	5·340	6·1	7·047	10·1	9·227
1·8	4·016	2·2	5·378	6·2	7·095	10·2	9·288
1·7	4·047	2·3	5·416	6·3	7·144	10·3	9·350
1·6	4·078	2·4	5·454	6·4	7·193	10·4	9·412
1·5	4·109	2·5	5·491	6·5	7·242	10·5	9·474
1·4	4·140	2·6	5·530	6·6	7·292	10·6	9·537
1·3	4·171	2·7	5·569	6·7	7·342	10·7	9·601
1·2	4·203	2·8	5·608	6·8	7·392	10·8	9·665
1·1	4·235	2·9	5·647	6·9	7·442	10·9	9·728
1·0	4·267	3·0	5·687	7·0	7·492	11·0	9·792
0·9	4·299	3·1	5·727	7·1	7·544	11·1	9·857
0·8	4·331	3·2	5·767	7·2	7·595	11·2	9·923
0·7	4·364	3·3	5·807	7·3	7·647	11·3	9·989
0·6	4·397	3·4	5·848	7·4	7·699	11·4	10·054
0·5	4·430	3·5	5·889	7·5	7·751	11·5	10·120
0·4	4·463	3·6	5·930	7·6	7·804	11·6	10·187
0·3	4·497	3·7	5·972	7·7	7·857	11·7	10·255
0·2	4·531	3·8	6·014	7·8	7·910	11·8	10·322
0·1	4·565	3·9	6·055	7·9	7·964	11·9	10·389
0·0	4·600	4·0	6·097	8·0	8·017	12·0	10·457
+ 0·1	4·633	4·1	6·140	8·1	8·072	12·1	10·526
0·2	4·667	4·2	6·183	8·2	8·126	12·2	10·596
0·3	4·700	4·3	6·226	8·3	8·181	12·3	10·665
0·4	4·733	4·4	6·270	8·4	8·236	12·4	10·734
0·5	4·767	4·5	6·313	8·5	8·291	12·5	10·804
0·6	4·801	4·6	6·357	8·6	8·347	12·6	10·875
0·7	4·836	4·7	6·401	8·7	8·404	12·7	10·947
0·8	4·871	4·8	6·445	8·8	8·461	12·8	11·019
0·9	4·905	4·9	6·490	8·9	8·517	12·9	11·090
1·0	4·940	5·0	6·534	9·0	8·574	13·0	11·162
1·1	4·975	5·1	6·580	9·1	8·632	13·1	11·235
1·2	5·011	5·2	6·625	9·2	8·690	13·2	11·309
1·3	5·047	5·3	6·671	9·3	8·748	13·3	11·383
1·4	5·082	5·4	6·717	9·4	8·807	13·4	11·456
1·5	5·118	5·5	6·763	9·5	8·865	13·5	11·530
1·6	5·155	5·6	6·810	9·6	8·925	13·6	11·605
1·7	5·191	5·7	6·857	9·7	8·985	13·7	11·681
1·8	5·228	5·8	6·904	9·8	9·045	13·8	11·757
1·9	5·265	5·9	6·951	9·9	9·105	13·9	11·832

°C.	Tension	°C.	Tension	°C.	Tension	°C.	Tension
0	mm	0	mm	0	mm	0	mm
+ 14·0	11·908	+ 18·0	15·357	+ 22·0	19·659	+ 26·0	24·988
14·1	11·986	18·1	15·454	22·1	19·780	26·1	25·138
14·2	12·064	18·2	15·552	22·2	19·901	26·2	25·288
14·3	12·142	18·3	15·650	22·3	20·022	26·3	25·438
14·4	12·220	18·4	15·747	22·4	20·143	26·4	25·588
14·5	12·298	18·5	15·845	22·5	20·265	26·5	25·738
14·6	12·378	18·6	15·945	22·6	20·389	26·6	25·891
14·7	12·458	18·7	16·045	22·7	20·514	26·7	26·045
14·8	12·538	18·8	16·145	22·8	20·639	26·8	26·198
14·9	12·619	18·9	16·246	22·9	20·763	26·9	26·351
15·0	12·699	19·0	16·346	23·0	20·888	27·0	26·505
15·1	12·781	19·1	16·449	23·1	21·016	27·1	26·663
15·2	12·864	19·2	16·552	23·2	21·144	27·2	26·820
15·3	12·947	19·3	16·655	23·3	21·272	27·3	26·978
15·4	13·029	19·4	16·758	23·4	21·400	27·4	27·136
15·5	13·112	19·5	16·861	23·5	21·528	27·5	27·294
15·6	13·197	19·6	16·967	23·6	21·659	27·6	27·455
15·7	13·281	19·7	17·073	23·7	21·790	27·7	27·617
15·8	13·366	19·8	17·179	23·8	21·921	27·8	27·778
15·9	13·451	19·9	17·285	23·9	22·053	27·9	27·939
16·0	13·536	20·0	17·391	24·0	22·184	28·0	28·101
16·1	13·623	20·1	17·500	24·1	22·319	28·1	28·267
16·2	13·710	20·2	17·608	24·2	22·453	28·2	28·433
16·3	13·797	20·3	17·717	24·3	22·588	28·3	28·599
16·4	13·885	20·4	17·826	24·4	22·723	28·4	28·765
16·5	13·972	20·5	17·935	24·5	22·858	28·5	28·931
16·6	14·062	20·6	18·047	24·6	22·996	28·6	29·101
16·7	14·151	20·7	18·159	24·7	23·135	28·7	29·271
16·8	14·241	20·8	18·271	24·8	23·273	28·8	29·441
16·9	14·331	20·9	18·383	24·9	23·411	28·9	29·612
17·0	14·421	21·0	18·495	25·0	23·550	29·0	29·782
17·1	14·513	21·1	18·610	25·1	23·692	29·1	29·956
17·2	14·605	21·2	18·724	25·2	23·834	29·2	30·131
17·3	14·697	21·3	18·839	25·3	23·976	29·3	30·305
17·4	14·790	21·4	18·954	25·4	24·119	29·4	30·479
17·5	14·882	21·5	19·069	25·5	24·261	29·5	30·654
17·6	14·977	21·6	19·187	25·6	24·406	29·6	30·833
17·7	15·072	21·7	19·305	25·7	24·552	29·7	31·011
17·8	15·167	21·8	19·423	25·8	24·697	29·8	31·190
17·9	15·262	21·9	19·541	25·9	24·842	29·9	31·369

° C.	Tension	° C.	Tension	° C.	Tension	° C.	Tension
0	mm	0	mm	0	mm	0	mm
+ 30·0	31·548	+ 32·0	35·359	+ 33·0	37·410	+ 34·0	39·565
30·1	31·729	32·1	35·559	33·1	37·621	34·1	39·786
30·2	31·911	32·2	35·760	33·2	37·832	34·2	40·007
30·3	32·094	32·3	35·962	33·3	38·045	34·3	40·230
30·4	32·278	32·4	36·165	33·4	38·258	34·4	40·455
30·5	32·463	32·5	36·370	33·5	38·473	34·5	40·680
30·6	32·650	32·6	36·576	33·6	38·689	34·6	40·907
30·7	32·837	32·7	36·783	33·7	38·906	34·7	41·135
30·8	33·026	32·8	36·991	33·8	39·124	34·8	41·364
30·9	33·215	32·9	37·200	33·9	39·344	34·9	41·595
						35·0	41·827
31·0	33·405						
31·1	33·596						
31·2	33·787						
31·3	33·980						
31·4	34·174						
31·5	34·368						
31·6	34·564						
31·7	34·761						
31·8	34·959						
31·9	35·159						

II.

Tafel der Tension einer Natronhydratlösung von 7 Proc. NaO, HO.

° C.	Tension	° C.	Tension	° C.	Tension	° C.	Tension
— 1·0	3·53	3·0	4·89	7·0	6·64	11·0	8·82
0·9	3·56	3·1	4·93	7·1	6·69	11·1	8·89
0·8	3·58	3·2	4·96	7·2	6·74	11·2	8·95
0·7	3·61	3·3	5·00	7·3	6·79	11·3	9·02
0·6	3·63	3·4	5·04	7·4	6·84	11·4	9·09
0·5	3·66	3·5	5·08	7·5	6·89	11·5	9·15
0·4	3·69	3·6	5·11	7·6	6·94	11·6	9·22
0·3	3·71	3·7	5·15	7·7	6·99	11·7	9·29
0·2	3·74	3·8	5·19	7·8	7·04	11·8	9·36
0·1	3·76	3·9	5·22	7·9	7·09	11·9	9·42
0·0	3·79	4·0	5·26	8·0	7·14	12·0	9·49
+ 0·1	3·83	4·1	5·30	8·1	7·19	12·1	9·56
0·2	3·86	4·2	5·33	8·2	7·24	12·2	9·62
0·3	3·90	4·3	5·37	8·3	7·29	12·3	9·69
0·4	3·94	4·4	5·41	8·4	7·34	12·4	9·76
0·5	3·98	4·5	5·45	8·5	7·40	12·5	9·83
0·6	4·01	4·6	5·48	8·6	7·45	12·6	9·89
0·7	4·04	4·7	5·52	8·7	7·50	12·7	9·96
0·8	4·08	4·8	5·56	8·8	7·55	12·8	10·03
0·9	4·11	4·9	5·59	8·9	7·60	12·9	10·09
1·0	4·15	5·0	5·64	9·0	7·65	13·0	10·16
1·1	4·19	5·1	5·69	9·1	7·70	13·1	10·23
1·2	4·22	5·2	5·74	9·2	7·75	13·2	10·29
1·3	4·26	5·3	5·79	9·3	7·80	13·3	10·36
1·4	4·30	5·4	5·84	9·4	7·85	13·4	10·43
1·5	4·34	5·5	5·89	9·5	7·90	13·5	10·50
1·6	4·37	5·6	5·94	9·6	7·95	13·6	10·56
1·7	4·41	5·7	5·99	9·7	8·00	13·7	10·63
1·8	4·45	5·8	6·04	9·8	8·05	13·8	10·70
1·9	4·48	5·9	6·09	9·9	8·10	13·9	10·76
2·0	4·52	6·0	6·14	10·0	8·15	14·0	10·83
2·1	4·56	6·1	6·19	10·1	8·22	14·1	10·90
2·2	4·59	6·2	6·24	10·2	8·28	14·2	10·96
2·3	4·63	6·3	6·29	10·3	8·35	14·3	11·03
2·4	4·67	6·4	6·34	10·4	8·42	14·4	11·10
2·5	4·71	6·5	6·39	10·5	8·49	14·5	11·17
2·6	4·74	6·6	6·44	10·6	8·55	14·6	11·23
2·7	4·78	6·7	6·49	10·7	8·62	14·7	11·30
2·8	4·82	6·8	6·54	10·8	8·69	14·8	11·37
2·9	4·85	6·9	6·59	10·9	8·75	14·9	11·43

^{0} C.	Tension	^{0} C.	Tension	^{0} C.	Tension	^{0} C.	Tension
15·0	11·50	19·0	15·11	23·0	19·59	27·0	25·08
15·1	11·59	19·1	15·20	23·1	19·71	27·1	25·23
15·2	11·68	19·2	15·29	23·2	19·82	27·2	25·39
15·3	11·77	19·3	15·38	23·3	19·94	27·3	25·54
15·4	11·86	19·4	15·47	23·4	20·06	27·4	25·70
15·5	11·95	19·5	15·56	23·5	20·18	27·5	25·86
15·6	12·04	19·6	15·65	23·6	20·29	27·6	26·01
15·7	12·13	19·7	15·74	23·7	20·41	27·7	26·17
15·8	12·22	19·8	15·83	23·8	20·53	27·8	26·32
15·9	12·31	19·9	15·92	23·9	20·65	27·9	26·48
16·0	12·40	20·0	16·01	24·0	20·77	28·0	26·63
16·1	12·49	20·1	16·13	24·1	20·89	28·1	26·79
16·2	12·58	20·2	16·25	24·2	21·01	28·2	26·94
16·3	12·67	20·3	16·37	24·3	21·13	28·3	27·10
16·4	12·76	20·4	16·49	24·4	21·25	28·4	27·25
16·5	12·85	20·5	16·61	24·5	21·36	28·5	27·41
16·6	12·94	20·6	16·73	24·6	21·48	28·6	27·56
16·7	13·03	20·7	16·84	24·7	21·60	28·7	27·72
16·8	13·12	20·8	16·96	24·8	21·72	28·8	27·88
16·9	13·21	20·9	17·08	24·9	21·84	28·9	28·03
17·0	13·30	21·0	17·20	25·0	21·97	29·0	28·19
17·1	13·39	21·1	17·32	25·1	22·13	29·1	28·34
17·2	13·48	21·2	17·44	25·2	22·28	29·2	28·50
17·3	13·57	21·3	17·56	25·3	22·44	29·3	28·65
17·4	13·66	21·4	17·68	25·4	22·59	29·4	28·81
17·5	13·76	21·5	17·80	25·5	22·75	29·5	28·96
17·6	13·85	21·6	17·92	25·6	22·90	29·6	29·12
17·7	13·94	21·7	18·04	25·7	23·06	29·7	29·27
17·8	14·03	21·8	18·16	25·8	23·21	29·8	29·43
17·9	14·12	21·9	18·27	25·9	23·37	29·9	29·58
18·0	14·21	22·0	18·39	26·0	23·52	30·0	29·74
18·1	14·30	22·1	18·51	26·1	23·68	30·1	29·90
18·2	14·39	22·2	18·63	26·2	23·83	30·2	30·05
18·3	14·48	22·3	18·75	26·3	23·99	30·3	30·21
18·4	14·57	22·4	18·87	26·4	24·15	30·4	30·36
18·5	14·66	22·5	18·99	26·5	24·30	30·5	30·52
18·6	14·75	22·6	19·11	26·6	24·46	30·6	30·67
18·7	14·84	22·7	19·23	26·7	24·61	30·7	30·83
18·8	14·93	22·8	19·35	26·8	24·77	30·8	30·98
18·9	15·02	22·9	19·47	26·9	24·92	30·9	31·14

III.

Tafel der Tension des Dampfes von absolutem Alkohol, nach Regnault*).

° C.	Tension	° C.	Tension	° C.	Tension	° C.	Tension
0	mm	0	mm	0	mm	0	mm
0·0	12·73	4·0	16·62	8·0	21·31	12·0	27·19
0·1	12·82	4·1	16·73	8·1	21·45	12·1	27·36
0·2	12·91	4·2	16·84	8·2	21·58	12·2	27·53
0·3	13·01	4·3	16·95	8·3	21·72	12·3	27·70
0·4	13·10	4·4	17·05	8·4	21·85	12·4	27·87
0·5	13·19	4·5	17·16	8·5	21·99	12·5	28·04
0·6	13·28	4·6	17·27	8·6	22·12	12·6	28·21
0·7	13·37	4·7	17·38	8·7	22·25	12·7	28·38
0·8	13·46	4·8	17·48	8·8	22·39	12·8	28·55
0·9	13·56	4·9	17·59	8·9	22·52	12·9	28·72
1·0	13·65	5·0	17·70	9·0	22·66	13·0	28·89
1·1	13·74	5·1	17·82	9·1	22·80	13·1	29·07
1·2	13·84	5·2	17·93	9·2	22·94	13·2	29·25
1·3	13·93	5·3	18·04	9·3	23·08	13·3	29·43
1·4	14·03	5·4	18·16	9·4	23·23	13·4	29·61
1·5	14·12	5·5	18·27	9·5	23·37	13·5	29·79
1·6	14·22	5·6	18·38	9·6	23·51	13·6	29·97
1·7	14·31	5·7	18·50	9·7	23·65	13·7	30·15
1·8	14·41	5·8	18·61	9·8	23·79	13·8	30·23
1·9	14·50	5·9	18·73	9·9	23·94	13·9	30·51
2·0	14·60	6·0	18·84	10·0	24·08	14·0	30·69
2·1	14·70	6·1	18·96	10·1	24·23	14·1	30·88
2·2	14·79	6·2	19·08	10·2	24·38	14·2	31·07
2·3	14·89	6·3	19·20	10·3	24·53	14·3	31·26
2·4	14·99	6·4	19·32	10·4	24·68	14·4	31·45
2·5	15·09	6·5	19·44	10·5	24·83	14·5	31·64
2·6	15·19	6·6	19·56	10·6	24·99	14·6	31·84
2·7	15·29	6·7	19·68	10·7	25·14	14·7	32·03
2·8	15·39	6·8	19·80	10·8	25·29	14·8	32·22
2·9	15·49	6·9	19·92	10·9	25·44	14·9	32·41
3·0	15·59	7·0	20·04	11·0	25·59	15·0	32·60
3·1	15·69	7·1	20·17	11·1	25·75	15·1	32·80
3·2	15·79	7·2	20·30	11·2	25·91	15·2	33·01
3·3	15·90	7·3	20·43	11·3	26·07	15·3	33·21
3·4	16·00	7·4	20·55	11·4	26·23	15·4	33·41
3·5	16·10	7·5	20·68	11·5	26·39	15·5	33·61
3·6	16·21	7·6	20·81	11·6	26·55	15·6	33·82
3·7	16·31	7·7	20·93	11·7	26·71	15·7	34·02
3·8	16·41	7·8	21·06	11·8	26·87	15·8	34·22
3·9	16·52	7·9	21·19	11·9	27·03	15·9	34·42

*) Die Tabelle ist aus den Versuchen Regnault's berechnet.

° C.	Tension	° C.	Tension	° C.	Tension	° C.	Tension
0	mm	0	mm	0	mm	0	mm
16·0	34·62	20·0	44·00	24·0	55·70	28·0	70·02
16·1	34·84	20·1	44·27	24·1	56·04	28·1	70·49
16·2	35·05	20·2	44·54	24·2	56·37	28·2	70·89
16·3	35·27	20·3	44·81	24·3	56·70	28·3	71·29
16·4	35·48	20·4	45·08	24·4	57·03	28·4	71·69
16·5	35·70	20·5	45·35	24·5	57·37	28·5	72·09
16·6	35·91	20·6	45·61	24·6	57·70	28·6	72·49
16·7	36·13	20·7	45·88	24·7	58·03	28·7	72·89
16·8	36·34	20·8	46·15	24·8	58·36	28·8	73·29
16·9	36·56	20·9	46·42	24·9	58·70	28·9	73·69
17·0	36·77	21·0	46·69	25·0	59·03	29·0	74·09
17·1	37·00	21·1	46·98	25·1	59·38	29·1	74·53
17·2	37·23	21·2	47·26	25·2	59·73	29·2	74·96
17·3	37·45	21·3	47·55	25·3	60·08	29·3	75·39
17·4	37·68	21·4	47·83	25·4	60·43	29·4	75·82
17·5	37·91	21·5	48·12	25·5	60·78	29·5	76·25
17·6	38·14	21·6	48·40	25·6	61·13	29·6	76·68
17·7	38·36	21·7	48·69	25·7	61·48	29·7	77·12
17·8	38·59	21·8	48·97	25·8	61·83	29·8	77·55
17·9	38·82	21·9	49·26	25·9	62·18	29·9	77·98
						30·0	78·41
18·0	39·05	22·0	49·54	26·0	62·53		
18·1	39·29	22·1	49·84	26·1	62·90		
18·2	39·53	22·2	50·14	26·2	63·27		
18·3	39·77	22·3	50·44	26·3	63·64		
18·4	40·01	22·4	50·74	26·4	64·01		
18·5	40·25	22·5	51·04	26·5	64·37		
18·6	40·49	22·6	51·34	26·6	64·74		
18·7	40·73	22·7	51·64	26·7	65·11		
18·8	40·97	22·8	51·94	26·8	65·48		
18·9	41·21	22·9	52·24	26·9	65·85		
19·0	41·45	23·0	52·54	27·0	66·22		
19·1	41·71	23·1	52·86	27·1	66·60		
19·2	41·96	23·2	53·17	27·2	66·99		
19·3	42·22	23·3	53·49	27·3	67·38		
19·4	42·47	23·4	53·81	27·4	67·77		
19·5	42·73	23·5	54·12	27·5	68·15		
19·6	42·98	23·6	54·44	27·6	68·54		
19·7	43·24	23·7	54·75	27·7	68·93		
19·8	43·49	23·8	55·07	27·8	69·31		
19·9	43·75	23·9	55·38	27·9	69·70		

Im Texte sind noch bei den Berechnungen die älteren Bestimmungen von Munke benutzt.

IV.

Tafel für die Werthe von 1 + 0·00366 *t*.

t.	Num.	Log.	*t*.	Num.	Log.
0			0		
— 2·0	0·99268	9·99681	+ 2·0	1·00732	0·00317
1·9	0·99305	9·99697	2·1	1·00769	0·00333
1·8	0·99341	9·99713	2·2	1·00805	0·00349
1·7	0·99378	9·99729	2·3	1·00842	0·00365
1·6	0·99414	9·99745	2·4	1·00878	0·00381
1·5	0·99451	9·99761	2·5	1·00915	0·00397
1·4	0·99488	9·99777	2·6	1·00952	0·00412
1·3	0·99524	9·99793	2·7	1·00988	0·00428
1·2	0·99561	9·99809	2·8	1·01025	0·00444
1·1	0·99597	9·99825	2·9	1·01061	0·00459
1·0	0·99634	9·99841	3·0	1·01098	0·00474
0·9	0·99671	9·99857	3·1	1·01135	0·00490
0·8	0·99707	9·99873	3·2	1·01171	0·00506
0·7	0·99744	9·99888	3·3	1·01208	0·00521
0·6	0·99780	9·99904	3·4	1·01244	0·00537
0·5	0·99817	9·99920	3·5	1·01281	0·00553
0·4	0·99854	9·99937	3·6	1·01318	0·00568
0·3	0·99890	9·99952	3·7	1·01354	0·00584
0·2	0·99927	9·99968	3·8	1·01391	0·00600
0·1	0·99963	9·99984	3·9	1·01427	0·00615
0·0	1·00000	0·00000	4·0	1·01464	0·00631
+ 0·1	1·00037	0·00016	4·1	1·01501	0·00647
0·2	1·00073	0·00032	4·2	1·01537	0·00663
0·3	1·00110	0·00048	4·3	1·01574	0·00678
0·4	1·00146	0·00063	4·4	1·01610	0·00694
0·5	1·00183	0·00079	4·5	1·01647	0·00710
0·6	1·00220	0·00095	4·6	1·01684	0·00725
0·7	1·00256	0·00111	4·7	1·01720	0·00741
0·8	1·00293	0·00127	4·8	1·01757	0·00756
0·9	1·00329	0·00143	4·9	1·01793	0·00772
1·0	1·00366	0·00159	5·0	1·01830	0·00788
1·1	1·00403	0·00175	5·1	1·01867	0·00803
1·2	1·00439	0·00191	5·2	1·01903	0·00819
1·3	1·00476	0·00207	5·3	1·01940	0·00834
1·4	1·00512	0·00222	5·4	1·01976	0·00850
1·5	1·00549	0·00238	5·5	1·02013	0·00865
1·6	1·00586	0·00254	5·6	1·02050	0·00881
1·7	1·00622	0·00270	5·7	1·02086	0·00896
1·8	1·00659	0·00285	5·8	1·02123	0·00912
1·9	1·00695	0·00301	5·9	1·02159	0·00927

$t.$	Num.	Log.	$t.$	Num.	Log.
$+\ 6{\cdot}0$	1·02196	0·00943	$+\ 10{\cdot}0$	1·03660	0·01561
6·1	1·02233	0·00959	10·1	1·03697	0·01577
6·2	1·02269	0·00975	10·2	1·03733	0·01592
6·3	1·02306	0·00991	10·3	1·03770	0·01607
6·4	1·02342	0·01006	10·4	1·03806	0·01623
6·5	1·02379	0·01022	10·5	1·03843	0·01639
6·6	1·02416	0·01038	10·6	1·03880	0·01653
6·7	1·02452	0·01054	10·7	1·03916	0·01669
6·8	1·02489	0·01069	10·8	1·03953	0·01683
6·9	1·02525	0·01084	10·9	1·03989	0.01698
7·0	1·02562	0·01099	11·0	1·04026	0·01714
7·1	1·02599	0·01115	11·1	1·04063	0·01729
7·2	1·02635	0·01131	11·2	1·04099	0·01744
7·3	1·02672	0·01147	11·3	1·04136	0·01759
7·4	1·02708	0·01162	11·4	1·04172	0·01775
7·5	1·02745	0·01177	11·5	1·04209	0·01790
7·6	1·02782	0·01193	11·6	1·04246	0·01805
7·7	1·02818	0·01208	11·7	1·04282	0·01820
7·8	1·02855	0·01223	11·8	1·04319	0·01836
7·9	1·02891	0·01238	11·9	1·04355	0·01851
8·0	1·02928	0·01253	12·0	1·04392	0·01867
8·1	1·02965	0·01269	12·1	1·04429	0·01882
8·2	1·03001	0·01284	12·2	1·04465	0·01897
8·3	1·03038	0·01300	12·3	1·04502	0·01912
8·4	1·03074	0·01315	12·4	1·04538	0·01928
8·5	1·03111	0·01330	12·5	1·04575	0·01943
8·6	1·03148	0·01346	12·6	1·04612	0·01958
8·7	1·03184	0·01361	12·7	1·04648	0·01973
8·8	1·03221	0·01377	12·8	1·04685	0·01989
8·9	1·03257	0·01392	12·9	1·04721	0·02004
9·0	1·03294	0·01407	13·0	1·04758	0·02019
9·1	1·03331	0·01423	13·1	1·04795	0·02034
9·2	1·03367	0·01438	13·2	1·04831	0·02049
9·3	1·03404	0·01454	13·3	1·04868	0·02064
9·4	1·03440	0·01469	13·4	1·04904	0·02079
9·5	1·03477	0·01484	13·5	1·04941	0·02095
9·6	1·03514	0·01500	13·6	1·04978	0·02110
9·7	1·03550	0·01515	13·7	1·05014	0·02125
9·8	1·03587	0·01530	13·8	1·05051	0·02140
9·9	1·03623	0·01545	13·9	1·05087	0·02155

t.	Num.	Log.	*t*.	Num.	Log.
0			0		
+ 14·0	1·05124	0·02170	+ 18·0	1·06588	0·02771
14·1	1·05161	0·02185	18·1	1·06625	0·02786
14·2	1·05197	0·02200	18·2	1·06661	0·02801
14·3	1·05234	0·02215	18·3	1·06698	0·02816
14·4	1·05270	0·02230	18·4	1·06734	0·02831
14·5	1·05307	0·02246	18·5	1·06771	0·52846
14·6	1·05344	0·02261	18·6	1·06808	0·02861
14·7	1·05380	0·02276	18·7	1·06844	0·02876
14·8	1·05417	0·02291	18·8	1·06881	0·02891
14·9	1·05453	0·02306	18·9	1·06917	0·02906
15·0	1·05490	0·02321	19·0	1·06954	0·02921
15·1	1·05527	0·02336	19·1	1·06991	0·02936
15·2	1·05563	0·02351	19·2	1·07027	0·02951
15·3	1·05600	0·02366	19·3	1·07064	0·02965
15·4	1·05636	0·02381	19·4	1·07100	0·02980
15·5	1·05673	0·02396	19·5	1·07137	0·02995
15·6	1·05710	0·02411	19·6	1·07174	0·03009
15·7	1·05746	0·02426	19·7	1·07210	0·03024
15·8	1·05783	0·02441	19·8	1·07247	0·03039
15·9	1·05819	0·02456	19·9	1·07283	0·03053
16·0	1·05856	0·02471	20·0	1·07320	0·03068
16·1	1·05893	0·02486	20·1	1·07357	0·03083
16·2	1·05929	0·02501	20·2	1·07393	0·03098
16·3	1·05966	0·02516	20·3	1·07430	0·03113
16·4	1·06002	0·02531	20·4	1·07466	0·03128
16·5	1·06039	0·02546	20·5	1·07503	0·03142
16·6	1·06076	0·02561	20·6	1·07540	0·03157
16·7	1·06112	0·02576	20·7	1·07576	0·03172
16·8	1·06149	0·02591	20·8	1·07613	0·03187
16·9	1·06185	0·02606	20·9	1·07649	0·03201
17·0	1·06222	0·02621	21·0	1·07686	0·03216
17·1	1·06259	0·02636	21·1	1·07723	0·03231
17·2	1·06295	0·02651	21·2	1·07759	0·03246
17·3	1·06332	0·02666	21·3	1·07796	0·03261
17·4	1·06368	0·02681	21·4	1·07832	0·03275
17·5	1·06405	0·02696	21·5	1·07869	0·03290
17·6	1·06442	0·02711	21·6	1·07906	0·03305
17·7	1·06478	0·02726	21·7	1·07942	0·03320
17·8	1·06515	0·02741	21·8	1·07979	0·03334
17·9	1·06551	0·02756	21·9	1·08015	0·03349

t.	Num.	Log.	*t*.	Num.	Log.
0			0		
+ 22·0	1·08052	0·03363	+ 26·0	1·09516	0·03948
22·1	1·08089	0·03378	26·1	1·09553	0·03963
22·2	1·08125	0·03393	26·2	1·09589	0·03977
22·3	1·08162	0·03408	26·3	1·09626	0·03992
22·4	1·08198	0·03422	26·4	1·09662	0·04006
22·5	1·08235	0·03437	26·5	1·09699	0·04021
22·6	1·08272	0·03452	26·6	1·09736	0·04035
22·7	1·08308	0·03466	26·7	1·09772	0·04050
22·8	1·08345	0·03481	26·8	1·09809	0·04064
22·9	1·08381	0·03496	26·9	1·09845	0·04079
23·0	1·08418	0·03510	27·0	1·09882	0·04093
23·1	1·08455	0·03525	27·1	1·09919	0·04107
23·2	1·08491	0·03539	27·2	1·09955	0·04122
23·3	1·08528	0·03554	27·3	1·09992	0·04136
23·4	1·08564	0·03568	27·4	1·10028	0·04150
23·5	1·08601	0·03583	27·5	1·10065	0·04165
23·6	1·08638	0·03598	27·6	1·10102	0·04179
23·7	1·08674	0·03612	27·7	1·10138	0·04193
23·8	1·08711	0·03627	27·8	1·10175	0·04208
23·9	1·08747	0·03642	27·9	1·10211	0·04222
24·0	1·08784	0·03656	28·0	1·10248	0·04237
24·1	1·08821	0·03671	28·1	1·10285	0·04251
24·2	1·08857	0·03685	28·2	1·10321	0·04266
24·3	1·08894	0·03700	28·3	1·10358	0·04280
24·4	1·08930	0·03714	28·4	1·10394	0·04295
24·5	1·08967	0·03729	28·5	1·10431	0·04309
24·6	1·09004	0·03744	28·6	1·10468	0·04323
24·7	1·09040	0·03758	28·7	1·10504	0·04338
24·8	1·09077	0·03772	28·8	1·10541	0·04352
24·9	1·09113	0·03787	28·9	1·10577	0·04367
25·0	1·09150	0·03802	29·0	1·10614	0·04381
25·1	1·09187	0·03817	29·1	1·10651	0·04395
25·2	1·09223	0·03831	29·2	1·10687	0·04410
25·3	1·09260	0·03846	29·3	1·10724	0·04424
25·4	1·09296	0·03860	29·4	1·10760	0·04438
25·5	1·09333	0·03875	29·5	1·10797	0·04453
25·6	1·09370	0·03889	29·6	1·10834	0·04467
25·7	1·09406	0·03904	29·7	1·10870	0·04482
25·8	1·09443	0·03918	29·8	1·10907	0·04496
25·9	1·09479	0·03933	29·9	1·10943	0·04510

t.	Num.	Log.	*t*.	Num.	Log.
0			0		
+ 30·0	1·10980	0·04524	+ 34·0	1·12444	0·05094
30·1	1·11017	0·04538	34·1	1·12481	0·05108
30·2	1·11053	0·04552	34·2	1·12517	0·05122
30·3	1·11090	0·04567	34·3	1·12554	0·05136
30·4	1·11126	0·94581	34·4	1·12590	0·05150
30·5	1·11163	0·04595	34·5	1·12627	0·05164
30·6	1·11200	0·04610	34·6	1·12664	0·05178
30·7	1·11236	0·04624	34·7	1·12700	0·05193
30·8	1·11273	0·04638	34·8	1·12737	0·05207
30·9	1·11309	0·04653	34·9	1·12773	0·05221
31·0	1·11346	0·04667	35·0	1·12810	0·05235
31·1	1·11383	0·04681	35·1	1·12847	0·05249
31·2	1·11419	0·04695	35·2	1·12883	0·05263
31·3	1·11456	0·04710	35·3	1·12920	0·05277
31·4	1·11492	0·04724	35·4	1·12956	0·05291
31·5	1·11529	0·04738	35·5	1·12993	0·05305
31·6	1·11566	0·04753	35·6	1·13030	0·05319
31·7	1·11602	0·04767	35·7	1·13066	0·05333
31·8	1·11639	0·04781	35·8	1·13103	0·05347
31·9	1·11675	0·04796	35·9	1·13139	0·05361
32·0	1·11712	0·04810	36·0	1·13176	0·05375
32·1	1·11749	0·04824	36·1	1·13213	0·05389
32·2	1·11785	0·04838	36·2	1·13249	0·05403
32·3	1·11822	0·04852	36·3	1·13286	0·05417
32·4	1·11858	0·04866	36·4	1·13322	0·05431
32·5	1·11895	0·04881	36·5	1·13359	0·05446
32·6	1·11932	0·04895	36·6	1·13396	0·05460
32·7	1·11968	0·04909	36·7	1·13432	0·05474
32·8	1·12005	0·04923	36·8	1·13469	0·05488
32·6	1·12041	0·04938	36·9	1·13505	0·05502
33·0	1·12078	0·04952	37·0	1·13542	0·05516
33·1	1·12115	0·64966	37·1	1·13579	0·05530
33·2	1·12151	0·04980	37·2	1·13615	0·05544
33·3	1·12188	0·04994	37·3	1·13652	0·05558
33·4	1·12224	0·05008	37·4	1·13688	0·05572
33·5	1·12261	0·05022	37·5	1·13725	0·05585
33·6	1·12298	0·05036	37·6	1·13762	0·05599
33·7	1·12334	0·05050	37·7	1·13798	0·05613
33·8	1·12371	0·05065	37·8	1·13835	0·05627
33·9	1·12407	0·05079	37·9	1·13871	0·05641

t.	Num.	Log.	*t*.	Num.	Log.
0			0		
+ 38·0	1·13908	0·05655	+ 39·0	1·14274	0·05795
38·1	1·13945	0·05669	39·1	1·14311	0·05809
38·2	1·13981	0·05683	39·2	1·14347	0·05823
38·3	1·14018	0·05697	39·3	1·14384	0·05837
38·4	1·14054	0·05711	39·4	1·14420	0·05850
38·5	1·14091	0·05725	39·5	1·14457	0·05864
38·6	1·14128	0·05739	39·6	1·14494	0·05878
38·7	1·14164	0·05753	39·7	1·14530	0·05892
38·8	1·14201	0·05767	39·8	1·14567	0·05905
38·9	1·14237	0·05781	39·9	1·14603	0·05919
			40·0	1·14640	0·05933

V.

Tabelle zur Reduction von Wasserdruck auf Quecksilberdruck.

Wasserdruck in Mm.	Quecksilberdruck in Mm.	Wasserdruck in Mm.	Quecksilberdruck in Mm.	Wasserdruck in Mm.	Quecksilberdruck in Mm.
1	0·07	41	3·03	81	5·98
2	0·15	42	3·10	82	6·05
3	0·22	43	3·17	83	6·13
4	0·30	44	3·25	84	6·20
5	0·37	45	3·32	85	6·27
6	0·44	46	3·39	86	6·35
7	0·52	47	3·47	87	6·42
8	0·59	48	3·54	88	6·49
9	0·66	49	3·62	89	6·57
10	0·74	50	3·69	90	6·64
11	0·81	51	3·76	91	6·72
12	0·89	52	3·84	92	6·79
13	0·96	53	3·91	93	6·86
14	1·03	54	3·99	94	6·94
15	1·12	55	4·06	95	7·01
16	1·18	56	4·13	96	7·08
17	1·26	57	4·21	97	7·16
18	1·33	58	4·28	98	7·23
19	1·40	59	4·35	99	7·31
20	1·48	60	4·43	100	7·38
21	1·55	61	4·50	200	14·76
22	1·62	62	4·58	300	22·14
23	1·70	63	4·65	400	29·52
24	1·77	64	4·72	500	36·90
25	1·84	65	4·80	600	44·28
26	1·92	66	4·87	700	51·66
27	1·98	67	4·94	800	59·04
28	2·07	68	5·02	900	66·42
29	2·14	69	5·09	1000	73·80
30	2·21	70	5·17		
31	2·29	71	5·24		
32	2·36	72	5·31		
33	2·44	73	5·39		
34	2·51	74	5·46		
35	2·58	75	5·54		
36	2·66	76	5·61		
37	2·73	77	5·68		
38	2·80	78	5·76		
39	2·88	79	5·83		
40	2·95	80	5·90		

VI.

Tafel zur Reduction der Barometerablesungen an gläserner Scale auf 0° C.

Millim.	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°
5	0·00085	0·00171	0·00256	0·00342	0·00428	0·00513	0·00599	0·00684	0·00770	0·00855
10	0·00171	0·00342	0·00513	0·00684	0·00865	0·01027	0·01198	0·01369	0·01540	0·01711
15	0·00256	0·00513	0·00769	0·01026	0·01284	0·01540	0·01797	0·02053	0·02310	0·02566
20	0·00342	0·00684	0·01027	0·01368	0·01712	0·02054	0·02396	0·02738	0·03080	0·03422
25	0·00427	0·00855	0·01283	0·01710	0·02139	0·02567	0·02995	0·03422	0·03850	0·04277
30	0·00513	0·01026	0·01540	0·02052	0·02567	0·03080	0·03593	0·04107	0·04620	0·05133
35	0·00598	0·01197	0·01797	0·02394	0·02995	0·03594	0·04192	0·04791	0·05390	0·05988
40	0·00684	0·01368	0·02053	0·02736	0·03423	0·04107	0·04791	0·05476	0·06160	0·06844
45	0·00769	0·01539	0·02310	0·03078	0·03850	0·04620	0·05390	0·06160	0·06930	0·07699
50	0·00855	0·01711	0·02567	0·03422	0·04278	0·05133	0·05989	0·06844	0·07700	0·08555
55	0·00940	0·01882	0·02824	0·03764	0·04706	0·05646	0·06588	0·07528	0·08470	0·09410
60	0·01026	0·02053	0·03080	0·04106	0·05134	0·06160	0·07187	0·08213	0·09240	0·10266
65	0·01111	0·02224	0·03337	0·04449	0·05562	0·06673	0·07786	0·08897	0·10010	0·11121
70	0·01197	0·02395	0·03593	0·04791	0·05990	0·07187	0·08385	0·09582	0·10780	0·11977
75	0·01282	0·02567	0·03850	0·05153	0·06417	0·07700	0·08983	0·10266	0·11550	0·12832
80	0·01368	0·02738	0·04106	0·05476	0·06845	0·08213	0·09582	0·10951	0·12320	0·13688
85	0·01453	0·02909	0·04363	0·05818	0·07273	0·08727	0·10181	0·11635	0·13090	0·14543
90	0·01539	0·03080	0·04619	0·06160	0·07701	0·09240	0·10780	0·12320	0·13860	0·15399
95	0·01625	0·03251	0·04876	0·06502	0·08129	0·09753	0·11378	0·13004	0·14630	0·16254
100	0·01711	0·03422	0·05133	0·06844	0·08555	0·10266	0·11977	0·13688	0·15399	0·17110

Millim.	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°
105	0·01796	0·03593	0·05390	0·07186	0·08983	0·10779	0·12576	0·14372	0·16169	0·17965
110	0·01882	0·03764	0·05646	0·07528	0·09411	0·11293	0·13175	0·15057	0·16939	0·18821
115	0·01967	0·03935	0·05903	0·07871	0·09839	0·11806	0·13774	0·15741	0·17709	0·19676
120	0·02053	0·04106	0·06160	0·08213	0·10266	0·12320	0·14372	0·16426	0·18479	0·20532
125	0·02138	0·04278	0·06416	0·08555	0·10694	0·12833	0·14971	0·17110	0·19248	0·21387
130	0·02224	0·04449	0·06673	0·08898	0·11122	0·13346	0·15570	0·17795	0·20018	0·22243
135	0·02309	0·04620	0·06929	0·09240	0·11549	0·13860	0·16169	0·18479	0·20788	0·23098
140	0·02395	0·04791	0·07186	0·09582	0·11977	0·14374	0·16767	0·19164	0·21558	0·23954
145	0·02480	0·04962	0·07442	0·09924	0·12405	0·14887	0·17366	0·19848	0·22328	0·24809
150	0·02566	0·05133	0·07699	0·10266	0·12832	0·15399	0·17965	0·20532	0·23098	0·25665
155	0·02651	0·05304	0·07956	0·10608	0·13260	0·15912	0·18564	0·21216	0·23868	0·26520
160	0·02737	0·05475	0·08212	0·10950	0·13688	0·16426	0·19163	0·21901	0·24638	0·27376
165	0·02822	0·05646	0·08469	0·11293	0·14116	0·16939	0·19762	0·22585	0·25408	0·28231
170	0·02908	0·05817	0·08726	0·11635	0·14543	0·17453	0·20361	0·23270	0·26178	0·29087
175	0·02994	0·05989	0·08982	0·11977	0·14971	0·17966	0·20959	0·23954	0·26948	0·29942
180	0·03079	0·06160	0·09239	0·12320	0·15399	0·18479	0·21553	0·24639	0·27718	0·30798
185	0·03165	0·06331	0·09495	0·12662	0·15827	0·18993	0·22157	0·25323	0·28488	0·31653
190	0·03250	0·06502	0·09752	0·13004	0·16254	0·19506	0·22756	0·26008	0·29258	0·32509
195	0·03336	0·06673	0·10008	0·13346	0·16682	0·20019	0·23355	0·26692	0·30028	0·33364
200	0·03422	0·06844	0·10266	0·13688	0·17110	0·20532	0·23954	0·27376	0·30798	0·34220
205	0·03507	0·07015	0·10523	0·14030	0·17538	0·21045	0·24553	0·28060	0·31568	0·35075
210	0·03593	0·07186	0·10779	0·14372	0·17966	0·21559	0·25152	0·28745	0·32338	0·35931
215	0·03678	0·07357	0·11036	0·14715	0·18394	0·22072	0·25751	0·29429	0·33108	0·36786
220	0·03764	0·07528	0·11293	0·15057	0·18821	0·22586	0·26349	0·30114	0·33878	0·37642
225	0·03849	0·07700	0·11549	0·15399	0·19249	0·23099	0·26948	0·30798	0·34647	0·38497
230	0·03933	0·07871	0·11805	0·15742	0·19677	0·23612	0·27547	0·31483	0·35417	0·39353
235	0·04020	0·08042	0·12062	0·16084	0·20105	0·24126	0·28145	0·32167	0·36187	0·40208
240	0·04106	0·08213	0·12318	0·16426	0·20532	0·24639	0·28744	0·32852	0·36957	0·41064
245	0·04191	0·08384	0·12575	0·16768	0·20960	0·25152	0·29343	0·33536	0·37727	0·41919
260	0·04448	0·08897	0·13345	0·17794	0·22243	0·26692	0·31140	0·35589	0·40037	0·44486

260	0·04448	0·08897	0·13345	0·17794	0·22243	0·26692	0·31140	0·35589	0·40037	0·44486
265	0·04534	0·09068	0·13601	0·18137	0·22671	0·27205	0·31739	0·36273	0·40807	0·45341
270	0·04619	0·09239	0·13858	0·18479	0·23098	0·27719	0·32338	0·36958	0·41577	0·46197
275	0·04705	0·09411	0·14115	0·18821	0·23526	0·28232	0·32936	0·37642	0·42347	0·47052
280	0·04790	0·09582	0·14371	0·19164	0·23954	0·28745	0·33535	0·38327	0·43117	0·47908
285	0·04876	0·09753	0·14628	0·19506	0·24381	0·29259	0·34134	0·39011	0·43887	0·48763
290	0·04961	0·09924	0·14884	0·19848	0·24809	0·29772	0·34733	0·39696	0·44657	0·49619
295	0·05047	0·10095	0·15141	0·20190	0·25237	0·30285	0·35332	0·40380	0·45427	0·50474
300	0·05133	0·10266	0·15399	0·20532	0·25665	0·30798	0·35931	0·41064	0·46197	0·51330
305	0·05218	0·10437	0·15656	0·20874	0·26093	0·31311	0·36530	0·41748	0·46967	0·52185
310	0·05304	0·10608	0·15912	0·21216	0·26521	0·31825	0·37129	0·42433	0·47737	0·53041
315	0·05389	0·10779	0·16169	0·21559	0·26949	0·32338	0·37728	0·43117	0·48507	0·53896
320	0·05475	0·10951	0·16426	0·21901	0·27376	0·32852	0·38326	0·43802	0·49277	0·54752
325	0·05560	0·11122	0·16682	0·22243	0·27804	0·33365	0·38925	0·44486	0·50046	0·55607
330	0·05646	0·11293	0·16939	0·22586	0·28232	0·33878	0·39524	0·45171	0·50816	0·56463
335	0·05731	0·11464	0·17195	0·22928	0·28659	0·34392	0·40122	0·45855	0·51586	0·57318
340	0·05817	0·11635	0·17452	0·23270	0·29087	0·34905	0·40721	0·46540	0·52356	0·58174
345	0·05902	0·11806	0·17708	0·23612	0·29515	0·35418	0·41320	0·47224	0·53126	0·59029
350	0·05988	0·11977	0·17965	0·23954	0·29942	0·35931	0·41919	0·47908	0·53896	0·59885
355	0·06074	0·12148	0·18222	0·24296	0·30370	0·36444	0·42518	0·48592	0·54666	0·60740
360	0·06159	0·12319	0·18478	0·24638	0·30798	0·36958	0·43117	0·49277	0·55436	0·61596
365	0·06245	0·12490	0·18735	0·24981	0·31226	0·37471	0·43716	0·49961	0·56206	0·62451
370	0·06330	0·12662	0·18992	0·25323	0·31653	0·37985	0·44315	0·50646	0·56976	0·63307
375	0·06416	0·12833	0·19248	0·25665	0·32081	0·38498	0·44913	0·51330	0·57746	0·64162
380	0·06501	0·13004	0·19505	0·26008	0·32509	0·39011	0·45512	0·52015	0·58516	0·65018
385	0·06587	0·13175	0·19761	0·26350	0·32937	0·39525	0·46111	0·52699	0·59286	0·65873
390	0·06672	0·13346	0·20018	0·26692	0·33364	0·40038	0·46710	0·53384	0·60056	0·66729
395	0·06758	0·13517	0·20274	0·27034	0·33792	0·40552	0·47309	0·54068	0·60826	0·67584
400	0·06844	0·13688	0·20532	0·27376	0·34220	0·41064	0·47908	0·54752	0·61596	0·68440

Millim.	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°
405	0·06929	0·13859	0·20789	0·27718	0·34648	0·41577	0·48507	0·55436	0·62366	0·69295
410	0·07015	0·14030	0·21045	0·28060	0·35076	0·42091	0·49106	0·56121	0·63136	0·70151
415	0·07100	0·14201	0·21302	0·28403	0·35504	0·42604	0·49705	0·56805	0·63906	0·71006
420	0·07186	0·14373	0·21559	0·28745	0·35931	0·43118	0·50303	0·57490	0·64676	0·71862
425	0·07271	0·14544	0·21815	0·29087	0·36359	0·43631	0·50902	0·58174	0·65445	0·72717
430	0·07357	0·14715	0·22072	0·29430	0·36787	0·44144	0·51501	0·58859	0·66215	0·73573
435	0·07442	0·14886	0·22328	0·29772	0·37215	0·44658	0·52099	0·59543	0·66985	0·74428
440	0·07528	0·15057	0·22585	0·30114	0·37642	0·45171	0·52698	0·60228	0·67755	0·75284
445	0·07613	0·15228	0·22341	0·30456	0·38070	0·45684	0·53297	0·60912	0·68525	0·76139
450	0·07699	0·15399	0·23098	0·30798	0·38497	0·46197	0·53896	0·61596	0·69295	0·76995
455	0·07785	0·15570	0·23355	0·31140	0·38925	0·46710	0·54495	0·62280	0·70065	0·77850
460	0·07870	0·15741	0·23612	0·31482	0·39353	0·47224	0·55094	0·62965	0·70835	0·78706
465	0·07956	0·15912	0·23868	0·31825	0·39781	0·47737	0·55693	0·63649	0·71605	0·79561
470	0·08041	0·16084	0·24125	0·32167	0·40208	0·48251	0·56292	0·64334	0·72375	0·80417
475	0·08127	0·16255	0·24382	0·32509	0·40636	0·48764	0·56890	0·65018	0·73145	0·81272
480	0·08212	0·16426	0·24638	0·32852	0·41064	0·49277	0·57489	0·65703	0·73915	0·82128
485	0·08298	0·16597	0·24895	0·33194	0·41491	0·49791	0·58088	0·66387	0·74685	0·82983
490	0·08383	0·16768	0·25151	0·33536	0·41919	0·50304	0·58687	0·67072	0·75455	0·83839
495	0·08469	0·16939	0·25408	0·33878	0·42347	0·50817	0·59286	0·67756	0·76225	0·84694
500	0·08555	0·17110	0·25665	0·34220	0·42775	0·51330	0·59885	0·68440	0·76995	0·85550
505	0·08640	0·17281	0·25922	0·34562	0·43203	0·51843	0·60484	0·69124	0·77765	0·86405
510	0·08726	0·17452	0·26178	0·34904	0·43631	0·52357	0·61083	0·69809	0·78535	0·87261
515	0·08811	0·17623	0·26435	0·35247	0·44059	0·52870	0·61682	0·70493	0·79305	0·88116
520	0·08897	0·17795	0·26692	0·35589	0·44486	0·53384	0·62280	0·71178	0·80075	0·88972
525	0·08982	0·17966	0·26948	0·35931	0·44914	0·53897	0·62879	0·71862	0·80844	0·89827
530	0·09068	0·18137	0·27205	0·36274	0·45342	0·54410	0·63478	0·72547	0·81614	0·90683
535	0·09153	0·18308	0·27461	0·36616	0·45769	0·54924	0·64076	0·73231	0·82384	0·91538
540	0·09239	0·18479	0·27718	0·36958	0·46197	0·55437	0·64675	0·73916	0·83154	0·92394
545	0·09324	0·18650	0·27974	0·37300	0·46625	0·55950	0·65274	0·74600	0·83924	0·93249
550	0·09410	0·18821	0·28231	0·37643	0·47053	0·56463	0·65873	0·75284	0·84694	0·94105
555	0·09495	0·18992	0·28488	0·37985	0·47480	0·56976	0·66472	0·75968	0·85464	0·94960
560	0·09581	0·19163	0·28745	0·38326	0·47908	0·57490	0·67071	0·76653	0·86234	0·95816

555	0·09490	0·18992	0·28483	0·37984	0·47480	0·56976	0·66472	0·75968	0·85464	0·94960
560	0·09581	0·19163	0·28745	0·38326	0·47908	0·57490	0·67071	0·76653	0·86234	0·95816
565	0·09667	0·19334	0·29001	0·38669	0·48336	0·58003	0·67670	0·77337	0·87004	0·96671
570	0·09752	0·19506	0·29258	0·39011	0·48763	0·58517	0·68269	0·78022	0·87774	0·97527
575	0·09838	0·19677	0·29514	0·39353	0·49191	0·59030	0·68867	0·78706	0·88544	0·98382
580	0·09923	0·19848	0·29771	0·39696	0·49619	0·59543	0·69466	0·79391	0·89314	0·99238
585	0·10009	0·20019	0·30027	0·40038	0·50047	0·60057	0·70065	0·80075	0·90084	1·00093
590	0·10094	0·20190	0·30284	0·40380	0·50474	0·60570	0·70664	0·80760	0·90854	1·00949
595	0·10180	0·20361	0·30540	0·40722	0·50902	0·61083	0·71263	0·81444	0·91624	1·01804
600	0·10266	0·20532	0·30798	0·41064	0·51330	0·61596	0·71862	0·82128	0·92394	1·02660
605	0·10351	0·20703	0·31055	0·41406	0·51758	0·62109	0·72461	0·82812	0·93164	1·03515
610	0·10437	0·20874	0·31311	0·41748	0·52186	0·62623	0·73060	0·83497	0·93934	1·04371
615	0·10522	0·21045	0·31568	0·42091	0·52614	0·63136	0·73659	0·84181	0·94704	1·05226
620	0·10608	0·21217	0·31825	0·42433	0·53041	0·63650	0·74257	0·84866	0·95474	1·06082
625	0·10693	0·21388	0·32081	0·42775	0·53469	0·64163	0·74856	0·85550	0·96243	1·06937
630	0·10779	0·21559	0·32337	0·43118	0·53897	0·64676	0·75455	0·86235	0·97013	1·07793
635	0·10864	0·21730	0·32594	0·43460	0·54324	0·65190	0·76053	0·86919	0·97783	1·08648
640	0·10950	0·21901	0·32850	0·43802	0·54752	0·65703	0·76652	0·87604	0·98553	1·09504
645	0·11035	0·22072	0·33107	0·44144	0·55180	0·66216	0·77251	0·88288	0·99323	1·10359
650	0·11121	0·22243	0·33364	0·44486	0·55607	0·66729	0·77850	0·88972	1·00093	1·11215
655	0·11207	0·22414	0·33621	0·44828	0·56035	0·67242	0·78449	0·89656	1·00863	1·12070
660	0·11292	0·22585	0·33877	0·45170	0·56463	0·67756	0·79048	0·90341	1·01633	1·12926
665	0·11378	0·22756	0·34134	0·45513	0·56891	0·68269	0·79647	0·91025	1·02403	1·13781
670	0·11463	0·22928	0·34391	0·45855	0·57318	0·68783	0·80246	0·91710	1·03173	1·14637
675	0·11549	0·23099	0·34647	0·46197	0·57746	0·69296	0·80844	0·92394	1·03943	1·15492
680	0·11634	0·23270	0·34904	0·46540	0·58174	0·69809	0·81443	0·93079	1·04713	1·16348
685	0·11720	0·23441	0·35160	0·46882	0·58602	0·70323	0·82042	0·93763	1·05483	1·17203
690	0·11805	0·23612	0·35417	0·47224	0·59029	0·70836	0·82641	0·94448	1·06253	1·18059
695	0·11891	0·23783	0·35673	0·47566	0·59457	0·71349	0·83240	0·95132	1·07023	1·18914
700	0·11977	0·23954	0·35931	0·47908	0·59885	0·71862	0·83839	0·95816	1·07793	1·19770

Millim.	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°
705	0·12062	0·24125	0·36188	0·48250	0·60313	0·72375	0·84438	0·96500	1·08563	1·20625
710	0·12148	0·24296	0·36444	0·48592	0·60741	0·72889	0·85037	0·97185	1·09333	1·21481
715	0·12233	0·24467	0·36701	0·48935	0·61169	0·73402	0·85636	0·97869	1·10103	1·22336
720	0·12319	0·24639	0·36958	0·49277	0·61596	0·73916	0·86234	0·98554	1·10873	1·23192
725	0·12404	0·24810	0·37214	0·49619	0·62024	0·74429	0·86833	0·99238	1·11642	1·24047
730	0·12490	0·24981	0·37471	0·49962	0·62452	0·74942	0·87432	0·99923	1·12412	1·24903
735	0·12575	0·25152	0·37727	0·50304	0·62880	0·75456	0·88030	1·00607	1·13182	1·25758
740	0·12661	0·25323	0·37984	0·50646	0·63307	0·75969	0·88629	1·01292	1·13952	1·26614
745	0·12746	0·25494	0·38240	0·50988	0·63735	0·76482	0·89228	1·01976	1·14722	1·27469
750	0·12832	0·25665	0·38497	0·51330	0·64162	0·76995	0·89827	1·02660	1·15492	1·28325
755	0·12918	0·25836	0·38754	0·51672	0·64590	0·77508	0·90426	1·03344	1·16262	1·29180
760	0·13003	0·26007	0·39011	0·52014	0·65018	0·78022	0·91025	1·04029	1·17032	1·30036
765	0·13089	0·26178	0·39267	0·52357	0·65446	0·78535	0·91624	1·04713	1·17802	1·30891
770	0·13174	0·26350	0·39524	0·52699	0·65873	0·79049	0·92223	1·05398	1·18572	1·31747
775	0·13260	0·26521	0·39781	0·53041	0·66301	0·79562	0·92821	1·06082	1·19342	1·32602
780	0·13345	0·26692	0·40037	0·53383	0·66729	0·80075	0·93420	1·06767	1·20112	1·33458
785	0·13431	0·26863	0·40294	0·53725	0·67157	0·80589	0·94019	1·07451	1·20882	1·34313
790	0·13516	0·27034	0·40550	0·54067	0·67584	0·81102	0·94618	1·08136	1·21652	1·35169
795	0·13602	0·27205	0·40707	0·54409	0·68012	0·81615	0·95217	1·08820	1·22422	1·36024
800	0·13688	0·27376	0·41064	0·54752	0·68440	0·82128	0·95816	1·09504	1·23192	1·36880
805	0·13773	0·27547	0·41321	0·55094	0·68868	0·82641	0·96415	1·10118	1·23962	1·37735
810	0·13859	0·27718	0·41577	0·55436	0·69296	0·83155	0·97014	1·10873	1·24732	1·38591
815	0·13944	0·27889	0·41834	0·55779	0·69724	0·83668	0·97613	1·11557	1·25502	1·39446
820	0·14030	0·28061	0·42091	0·56121	0·70151	0·84182	0·98211	1·12242	1·26272	1·40302
825	0·14115	0·28232	0·42347	0·56463	0·70579	0·84695	0·98810	1·12926	1·27041	1·41157
830	0·14201	0·28403	0·42604	0·56806	0·71007	0·85208	0·99409	1·13611	1·27811	1·42013
835	0·14286	0·28574	0·42860	0·57148	0·71435	0·85722	1·00007	1·14295	1·28581	1·42868
840	0·14372	0·28745	0·43117	0·57490	0·71862	0·86235	1·00606	1·14980	1·29351	1·43724
845	0·14457	0·28916	0·43373	0·57832	0·72290	0·86748	1·01205	1·15664	1·30121	1·44579

855	0·14629	0·29258	0·43887	0·58516	0·73145	0·87774	1·02403	1·17032	1·31661	1·46290
860	0·14714	0·29429	0·44144	0·58858	0·73573	0·88288	1·03002	1·17717	1·32431	1·47146
865	0·14800	0·29600	0·44400	0·59201	0·74001	0·88801	1·03601	1·18401	1·33201	1·48001
870	0·14885	0·29772	0·44657	0·59543	0·74428	0·89315	1·04200	1·19086	1·33971	1·48857
875	0·14971	0·29943	0·44914	0·59885	0·74856	0·89828	1·04798	1·19770	1·34741	1·49712
880	0·15056	0·30114	0·45170	0·60228	0·75284	0·90341	1·05397	1·20455	1·35511	1·50568
885	0·15142	0·30285	0·45427	0·60570	0·75712	0·90855	1·05996	1·21139	1·36281	1·51423
890	0·15227	0·30456	0·45683	0·60912	0·76139	0·91368	1·06595	1·21824	1·37051	1·52279
895	0·15313	0·30627	0·45940	0·61354	0·76567	0·91881	1·07194	1·22508	1·37821	1·53134
900	0·15399	0·30798	0·46197	0·61596	0·76995	0·92394	1·07793	1·23192	1·38591	1·53990
905	0·15484	0·30969	0·46454	0·61938	0·77423	0·92907	1·08392	1·23876	1·39361	1·54845
910	0·15570	0·31140	0·46710	0·62280	0·77851	0·93421	1·08991	1·24561	1·40131	1·55701
915	0·15655	0·31311	0·46967	0·62623	0·78279	0·93934	1·09490	1·25245	1·40901	1·56556
920	0·15741	0·31483	0·47224	0·62965	0·78706	0·94448	1·10188	1·25930	1·41671	1·57412
925	0·15826	0·31654	0·47480	0·63307	0·79134	0·94961	1·10787	1·26614	1·42440	1·58267
930	0·15912	0·31825	0·47737	0·63650	0·79562	0·95474	1·11386	1·27299	1·43210	1·59123
935	0·15997	0·31996	0·47993	0·63992	0·79989	0·95988	1·11984	1·27983	1·43980	1·59978
940	0·16083	0·32167	0·48250	0·64334	0·80417	0·96501	1·12583	1·28668	1·44750	1·60834
945	0·16168	0·32338	0·48506	0·64676	0·80845	0·97014	1·13182	1·29352	1·45520	1·61689
950	0·16254	0·32509	0·48763	0·65018	0·81273	0·97527	1·13781	1·30036	1·46290	1·62545
955	0·16339	0·32680	0·49020	0·65360	0·81701	0·98040	1·14380	1·30720	1·47060	1·63400
960	0·16425	0·32851	0·49277	0·65708	0·82129	0·98554	1·14979	1·31405	1·47830	1·64256
965	0·16510	0·33022	0·49533	0·66045	0·82557	0·99067	1·15578	1·32089	1·48600	1·65111
970	0·16596	0·33193	0·49790	0·66387	0·82984	0·99581	1·16177	1·32774	1·49370	1·65967
975	0·16681	0·33364	0·50047	0·66729	0·83412	1·00094	1·16775	1·33458	1·50140	1·66822
980	0·16767	0·33535	0·50303	0·67072	0·83840	1·00607	1·17374	1·34143	1·50910	1·67678
985	0·16852	0·33706	0·50560	0·67414	0·84268	1·01121	1·17973	1·34827	1·51680	1·68533
990	0·16938	0·33877	0·50816	0·67756	0·84695	1·01634	1·18572	1·35512	1·52450	1·69389
995	0·17023	0·34048	0·51073	0·68098	0·85123	1·02147	1·19171	1·36196	1·53220	1·70244
1000	0·17110	0·34220	0·51330	0·68440	0·85550	1·02660	1·19770	1·36880	1·53990	1·71100

VII.

Tafel der specifischen Gewichte und Volumenzusammensetzung der Gase.

Nr.	Namen der Gase.	Formel.	Volumina der Bestandtheile in 1 Volumen Gas	Specif. Gewicht.
1	Acetylchlorid . .	$C_4 H_3 Cl$	1 Vol. C + 1½ Vol. H + ½ Vol. Cl	2·1583
2	Acetylen	$C_4 H_2$	1 Vol. C + 1 Vol. H	0·8985
3	Aethylen	$C_4 H_5$	2 Vol. C + 5 Vol. H	2·0048
4	Aethylwasserstoff	$C_4 H_6$	1 Vol. C + 3 Vol. H	1·0370
5	Ammoniak . . .	$H_3 N$	½ Vl. N + 1½ Vl. H	0·5896
6	Antimon	Sb		16·9074
7	Antimonwasserst.	$H_3 Sb$	¼ Vl. Sb + 1½ Vl. H	4·3307
8	Arsenik	As		10·3650
9	Arsenikwasserstoff	$H_3 As$	¼ Vl. As + 1½ Vl. H	2·6951
10	Benzin	$C_{12} H_6$	3 Vol. C + 3 Vol. H	2·6944
11	Bor	Bo		1·5064
12	Borchlorid . . .	$Bo Cl_3$	¼ Vl. Bo + 1½ Vl. Cl	4·0521
13	Borfluorid	$Bo Fl_3$	¼ Vl. Bo + 1½ Vl. Fl	2·3460
14	Brom	Br		5·5245
15	Bromwasserstoff .	H Br	½ Vl. Br. + ½ Vl. H	2·7969
16	Chlor	Cl		2·4503
17	Chlorkohlenoxyd .	C Cl O	½ Vl. C + ½ Vl. O + 1 Vol. Cl	3·4177
18	Chlorwasserstoff .	H Cl	½ Vl. Cl + ½ Vl. H	1·2597
19	Cyan	$C_2 N$	1 Vol. C + 1 Vol. N	1·8006
20	Cyanchlorür . . .	$C_2 N Cl$	½ Vol. C + ½ Vol. N + ½ Vol. Cl	2·1254
21	Ditetryl	$C_8 H_8$	2 Vol. C + 4 Vol. H	1·9355
22	Elayl	$C_4 H_4$	1 Vol. C + 2 Vol. H	0·9678
23	Fluor	Fl		1·3129
24	Fluorwasserstoff .	H Fl	½ Vl. H + ½ Vl. Fl	0·6911
25	Grubengas	$C_2 H_4$	½ Vol. C + 2 Vol. H	0·5531

Nr.	Namen der Gase.	Formel.	Volumina der Bestandtheile in 1 Volumen Gas.	Specif. Gewicht.
26	Jod	I		8·7646
27	Jodwasserstoff . .	HI	$\frac{1}{2}$ Vol. I + $\frac{1}{2}$ Vol. H	4·4217
28	Kiesel	Si		1·9624
29	Kieselfluorid . . .	$SiFl_2$	$\frac{1}{2}$ Vol. Si + 2 Vol. Fl	3·6070
30	Kohle	C		0·8292
31	Kohlenoxyd . . .	CO	$\frac{1}{2}$ Vol. C + $\frac{1}{2}$ Vol. O	0·9674
32	Kohlensäure . . .	CO_2	$\frac{1}{2}$ Vol. C + 1 Vol. O	1·5202
33	Methyl	C_2H_3	1 Vol. C + 3 Vol. H	1·0370
34	Methyloxyd . . .	C_2H_3O	1 Vol. C + 3 Vol. H + $\frac{1}{2}$ Vol. O	1·5898
35	Methylchlorür . .	C_2H_3Cl	$\frac{1}{2}$ Vl. C + $1\frac{1}{2}$ Vl. H + $\frac{1}{2}$ Vol. Cl	1·7436
36	Phosphor	Ph		4·2842
37	Phosphorwasserst.	H_3Ph	$\frac{1}{4}$ Vl. Ph + $1\frac{1}{2}$ Vl. H	1·1750
38	Propylen	C_6H_6	$1\frac{1}{2}$ Vol. C + 3 Vol. H	1·4512
39	Sauerstoff* . . .	O		1·1056
40	Schwefel	S		2·2167
41	Schwefelige Säure	SO_2	$\frac{1}{2}$ Vol. S + 1 Vol. O	2·2139
42	Schwefelwasserstoff	SH	$\frac{1}{2}$ Vol. S + 1 Vol. H	1·1776
43	Selen	Se		5·4727
44	Selenwasserstoff .	HSe	$\frac{1}{2}$ Vol. Se + 1 Vol. H	2·8056
45	Stickstoff*	N		0·9713
46	Stickstoffoxyd . .	NO_2	$\frac{1}{2}$ Vol. N + $\frac{1}{2}$ Vol. O	1·0385
47	Stickstoffoxydul .	NO	1 Vol. N + $\frac{1}{2}$ Vol. O	1·5241
48	Tellur	Te		8·8586
49	Tellurwasserstoff .	HTe	$\frac{1}{2}$ Vol. Te + 1 Vol. H	4·4986
50	Wasserdampf . .	HO	$\frac{1}{2}$ Vol. O + 1 Vol. H	0·6221
51	Wasserstoff* . . .	H		0·0692
52	Atmosphär. Luft .		0·2096 O + 0·7904 N	1·0000

VIII.

Tafel zur Berechnung des Gewichtes von Gasen aus dem Volumen derselben für die geographische Breite (52° 31′ 13″) und Meereshöhe (41 m) von Berlin.

Nr.	Namen der Gase.	Formel.	1000 cbcm	2000 cbcm	3000 cbcm	4000 cbcm	5000 cbcm	6000 cbcm	7000 cbcm	8000 cbcm	9000 cbcm
			g	g	g	g	g	g	g	g	g
1	Acetylchlorid	C_4H_3Cl	2·7921	5·5841	8·3762	11·1682	13·9602	16·7523	19·5443	22·3364	25·1284
2	Acetylen	C_4H_2	1·1623	2·3247	3·4870	4·6494	5·8117	6·9740	8·1364	9·2987	10·4611
3	Aethyl	C_4H_5	2·5935	5·1870	7·7804	10·3739	12·9674	15·5609	18·1534	20·7478	23·3413
4	Aethylwasserstoff . . .	C_4H_6	1·3415	2·6830	4·0245	5·3660	6·7075	8·0490	9·3905	10·7320	12·0735
5	Ammoniak	NH_3	0·7627	1·5255	2·2882	3·0509	3·8136	4·5764	5·3391	6·1018	6·8645
6	Antimon	Sb	21·8720	43·7440	65·6160	87·4880	109·3600	131·2320	153·1040	174·9760	196·8480
7	Antimonwasserstoff . .	SbH_3	5·6023	11·2047	16·8070	22·4094	28·0117	33·6140	39·2164	44·8187	50·4211
8	Arsenik	As	13·4085	26·8170	40·2255	53·6340	67·0425	80·4510	93·8595	107·2680	120·6765
9	Arsenikwasserstoff . . .	AsH_3	3·4865	6·9730	10·4594	13·9459	17·4324	20·9189	24·4054	27·8918	31·3783
10	Benzin	$C_{12}H_6$	3·4856	6·9711	10·4567	13·9423	17·4279	20·9134	24·3990	27·8846	31·3701
11	Bor	Bo	1·9487	3·8975	5·8462	7·7949	9·7437	11·6924	13·6411	15·5898	17·5386
12	Borchlorid	$BoCl_3$	5·2419	10·4839	15·7258	20·9678	26·2097	31·4516	36·6936	41·9355	47·1775
13	Borfluorid	$BoFl_3$	3·0349	6·0697	9·1046	12·1394	15·1743	18·2092	21·2440	24·2789	27·3137
14	Brom	Br	7·1467	14·2934	21·4400	28·5867	35·7334	42·8801	50·0268	57·1734	64·3201

15	Bromwasserstoff	Br H	3·6182	7·2363	10·8545	14·4727	18·0909	21·7090	25·3272	28·9454	32·5635
16	Chlor	Cl	3·1698	6·3396	9·5094	12·6792	15·8490	19·0187	22·1885	25·3583	28·5281
17	Chlorkohlenoxyd	C Cl O	4·4213	8·8425	13·2638	17·6850	22·1063	26·5275	30·9488	35·3700	39·7913
18	Chlorwasserstoff	H Cl	1·6296	3·2592	4·8888	6·5184	8·1480	9·7775	11·4071	13·0367	14·6663
19	Cyan	C_2 N	2·3293	4·6586	6·9880	9·3173	11·6466	13·9759	16·3052	18·6346	21·9639
20	Cyanchlorid	C_2 N Cl	2·7495	5·4990	8·2485	10·9980	13·7475	16·4969	19·2464	21·9959	24·7454
21	Ditetryl.	C_8 H_8	2·5038	5·0077	7·5115	10·0153	12·5191	15·0230	17·5268	20·0306	22·5345
22	Elayl	C_4 H_4	1·2520	2·5040	3·7559	5·0079	6·2599	7·5119	8·7639	10·0158	11·2678
23	Fluor	Fl	1·6984	3·3968	5·0952	6·7936	8·4921	10·1905	11·8889	13·5873	15·2857
24	Fluorwasserstoff	H Fl	0·8940	1·7881	2·6821	3·5761	4·4702	5·3642	6·2582	7·1522	8·0463
25	Grubengas	C_2 H_4	0·7155	1·4310	2·1465	2·8620	3·5775	4·2931	5·0086	5·7241	6·4396
26	Jod.	J	11·3382	22·6764	34·0146	45·3528	56·6910	68·0292	79·3674	90·7056	102·0438
27	Jodwasserstoff	J H	5·7201	11·4401	17·1602	22·8802	28·6003	34·3204	40·0404	45·7605	51·4805
28	Silicium	Si	2·5386	5·0773	7·6159	10·1545	12·6932	15·2318	17·7704	20·3090	22·8477
29	Siliciumfluorid	Si Fl_2	4·6661	9·3323	13·9984	18·6646	23·3307	27·9968	32·6630	37·3291	41·9953
30	Kohle	C	1·0727	2·1454	3·2180	4·2907	5·3634	6·4361	7·5088	8·5814	9·6541
31	Kohlenoxyd	C O	1·2515	2·5029	3·7544	5·0058	6·2573	7·5088	8·7602	10·0117	11·2631
32	Kohlensäure.	C O_2	1·9666	3·9332	5·8999	7·8665	9·8331	11·7997	13·7663	15·7330	17·6996
33	Methyl	C_2 H_3	1·3415	2·6830	4·0245	5·3660	6·7075	8·0490	9·3905	10·7320	12·0735
34	Methyloxyd	C_2 H_3 O	2·0566	4·1132	6·1699	8·2265	10·2831	12·3397	14·3963	16·4530	18·5096
35	Methylchlorid	C_2 H_3 Cl	2·2556	4·5112	6·7667	9·0223	11·2779	13·5335	15·7891	18·0446	20·3002
36	Phosphor	Ph	5·5422	11·0844	16·6266	22·1688	27·7110	33·2531	38·7953	44·3375	49·8797

Nr.	Namen der Gase.	Formel.	1000 cbcm	2000 cbcm	3000 cbcm	4000 cbcm	5000 cbcm	6000 cbcm	7000 cbcm	8000 cbcm	9000 cbcm
			g	g	g	g	g	g	g	g	g
37	Phosphorwasserstoff . .	H_3Ph	1·5200	3·0400	4·5601	6·0801	7·6001	9·1201	10·6401	12·1602	13·6802
38	Propylen	C_6H_6	1·8773	3·7546	5·6320	7·5093	9·3866	11·2639	13·1412	15·0186	16·8959
39	Sauerstoff	O	1·4303	2·8605	4·2908	5·7210	7·1513	8·5816	10·0118	11·4421	12·8723
40	Schwefel	S	2·8676	5·7352	8·6028	11·4704	14·3380	17·2056	20·0732	22·9408	25·8084
41	Schwefelige Säure . . .	SO_2	2·8640	5·7280	8·5919	11·4559	14·3199	17·1839	20·0479	22·9118	25·7758
42	Schwefelwasserstoff . .	SH	1·5234	3·0468	4·5701	6·0935	7·6169	9·1403	10·6637	12·1870	13·7104
43	Selen	Se	7·0797	14·1593	21·2390	28·3187	35·3984	42·4780	49·5577	56·6374	63·7170
44	Selenwasserstoff	SeH	3·6294	7·2588	10·8883	14·5177	18·1471	21·7765	25·4059	29·0354	32·6648
45	Stickstoff	N	1·2566	2·5131	3·7697	5·0262	6·2828	7·5394	8·7959	10·0525	11·3090
46	Stickoxyd	NO_2	1·3434	2·6869	4·0303	5·3738	6·7172	8·0606	9·4041	10·7475	12·0910
47	Stickoxydul	NO	1·9716	3·9433	5·9149	7·8865	9·8582	11·8298	13·8014	15·7730	17·7447
48	Tellur	Te	11·4598	22·9196	34·3794	45·8329	57·2990	68·7588	80·2186	91·6784	103·1383
49	Tellurwasserstoff . . .	TeH	5·8195	11·6391	17·4586	23·2782	29·0977	34·9172	40·7368	46·5563	52·3759
50	Wasserdampf	OH	0·8048	1·6095	2·4143	3·2191	4·0239	4·8286	5·6334	6·4382	7·2429
51	Wasserstoff	H	0·0896	0·1792	0·2688	0·3584	0·4481	0·5377	0·6273	0·7169	0·8065
52	Atmosphärische Luft . .		1·2936	2·5873	3·8809	5·1745	6·4682	7·7618	9·0554	10·3490	11·6427

IX. Tafel zur Berechnung des Volumengehaltes der atmosphärischen Luft an Stickstoff und Sauerstoff.

Volumen der atmosphärischen Luft.	100·00	200·00	300·00	400·00	500·00	600·00	700·00	800·00	900·00
Darin vorhandenes Stickstoffvolumen . .	79·04	158·08	237·12	316·16	395·20	474·24	553·28	632·32	711·36
Darin vorhandenes Sauerstoffvolumen . .	20·96	41·92	62·88	83·84	104·80	125·76	146·72	167·68	188·64

X. Tafel der Absorptionscoefficienten

°C.	Stickstoff		Wasserstoff		Sauerstoff	
	in Wasser.	in Alkohol.	in Wasser.	in Alkohol.	in Wasser.	in Alkohol.
0	0·02035	0·12634	0·01930	0·06925	0·04114	0·28397
1	0·01981	0·12593	0·01930	0·06910	0·04007	0·28397
2	0·01932	0·12553	0·01930	0·06896	0·03907	0·28397
3	0·01884	0·12514	0·01930	0·06881	0·03810	0·28397
4	0·01838	0·12476	0·01930	0·06867	0·03717	0·28397
5	0·01794	0·12440	0·01930	0·06853	0·03628	0·28397
6	0·01752	0·12405	0·01930	0·06839	0·03544	0·28397
7	0·01713	0·12371	0·01930	0·06826	0·03465	0·28397
8	0·01675	0·12338	0·01930	0·06813	0·03389	0·28397
9	0·01640	0·12306	0·01930	0·06799	0·03317	0·28397
10	0·01607	0·12276	0·01930	0·06786	0·03250	0·28397
11	0·01577	0·12247	0·01930	0·06774	0·03189	0·28397
12	0·01549	0·12219	0·01930	0·06761	0·03133	0·28397
13	0·01523	0·12192	0·01930	0·06749	0·03082	0·28397
14	0·01500	0·12166	0·01930	0·06737	0·03034	0·28397
15	0·01478	0·12142	0·01930	0·06725	0·02989	0·28397
16	0·01458	0·12119	0·01930	0·06713	0·02949	0·28397
17	0·01441	0·12097	0·01930	0·06701	0·02914	0·28397
18	0·01426	0·12076	0·01930	0·06690	0·02884	0·28397
19	0·01413	0·12056	0·01930	0·06679	0·02858	0·28397
20	0·01403	0·12038	0·01930	0·06668	0·02838	0·28397
21		0·12021	0·01930	0·06657		
22		0·12005	0·01930	0·06646		
23		0·11990	0·01930	0·06636		
24		0·11976	0·01930	0·06626		

verschiedener Gase für Wasser und Alkohol.

Kohlensäure		Kohlenoxydgas		Stickoxydul		Stickoxyd
in Wasser.	in Alkohol.	in Wasser.	in Alkohol.	in Wasser.	in Alkohol.	in Alkohol.
1·7967	4·3295	0·03287	0·20443	1·3052	4·1780	0·31606
1·7207	4·2368	0·03207	0·20443	1·2605	4·1088	0·31262
1·6481	4·1466	0·03131	0·20443	1·2172	4·0409	0·30928
1·5787	4·0589	0·03057	0·20443	1·1752	3·9741	0·30604
1·5126	3·9736	0·02987	0·20443	1·1346	3·9085	0·30290
1·4497	3·8908	0·02920	0·20443	1·0954	3·8442	0·29985
1·3901	3·8105	0·02857	0·20443	1·0575	3·7811	0·29690
1·3339	3·7327	0·02796	0·20443	1·0210	3·7192	0·29405
1·2809	3·6573	0·02739	0·20443	0·9858	3·6585	0·29130
1·2311	3·5844	0·02686	0·20443	0·9520	3·5990	0·28865
1·1847	3·5140	0·02635	0·20443	0·9196	3·5408	0·28609
1·1416	3·4461	0·02588	0·20443	0·8885	3·4838	0·28363
1·1018	3·3807	0·02544	0·20443	0·8588	3·4279	0·28127
1·0653	3·3178	0·02504	0·20443	0·8304	3·3734	0·27901
1·0321	3·2573	0·02466	0·20443	0·8034	3·3200	0·27685
1·0020	3·1993	0·02432	0·20443	0·7778	3·2678	0·27478
0·9753	3·1438	0·02402	0·20443	0·7535	3·2169	0·27281
0·9519	3·0908	0·02374	0·20443	0·7306	3·1672	0·27094
0·9318	3·0402	0·02350	0·20443	0·7090	3·1187	0·26917
0·9150	2·9921	0·02329	0·20443	0·6888	3·0714	0·26750
0·9014	2·9465	0·02312	0·20443	0·6700	3·0253	0·26592
	2·9034			0·6525	2·9805	0·26444
	2·8628			0·6364	2·9368	0·26306
	2·8247			0·6261	2·8944	0·26178
	2·7890			0·6082	2·8532	0·26060

°C.	Grubengas		Oelbildendes Gas		Aethyl	Methyl
	in Wasser.	in Alkohol.	in Wasser.	in Alkohol.	in Wasser.	in Wasser.
0	0·05449	0·52259	0·2563	3·5950	0·03147	0·0871
1	0·05332	0·51973	0·2473	3·5379	0·03040	0·0838
2	0·05217	0·51691	0·2388	3·4823	0·02947	0·0807
3	0·05104	0·51412	0·2306	3·4280	0·02856	0·0777
4	0·04993	0·51135	0·2227	3·3750	0·02770	0·0748
5	0·04885	0·50861	0·2153	3·3234	0·02689	0·0720
6	0·04778	0·50590	0·2082	3·2732	0·02613	0·0693
7	0·04674	0·50322	0·2018	3·2243	0·02541	0·0668
8	0·04571	0·50057	0·1952	3·1768	0·02474	0·0644
9	0·04470	0·49795	0·1893	3·1307	0·02412	0·0621
10	0·04372	0·49535	0·1837	3·0859	0·02355	0·0599
11	0·04275	0·49278	0·1786	3·0425	0·02303	0·0578
12	0·04180	0·49024	0·1737	3·0005	0·02257	0·0559
13	0·04088	0·48773	0·1693	2·9598	0·02216	0·0541
14	0·03997	0·48525	0·1652	2·9205	0·02179	0·0524
15	0·03909	0·48280	0·1615	2·8825	0·02147	0·0508
16	0·03823	0·48037	0·1583	2·8459	0·02121	0·0493
17	0·03739	0·47798	0·1553	2·8107	0·01100	0·0480
18	0·03657	0·47561	0·1528	2·7768	0·02084	0·0468
19	0·03577	0·47327	0·1506	2·7443	0·02073	0·0457
20	0·03499	0·47096	0·1488	2·7131	0·02065	0·0447
21		0·46867		2·6833		
22		0·46642		2·6549		
23		0·46419		2·6279		
24		0·46199		2·6022		

Aethyl-wasserstoff in Wasser.	Schwefelwasserstoff		Schwefelige Säure in Alkohol.	Ammoniak in Wasser.	Atmosphärische Luft in Wasser.
	in Wasser.	in Alkohol.			
0·0946	4·3706	17·891	328·62	1049·6	0·02471
0·0911	4·2874	17·242	311·98	1020·8	0·02406
0·0877	4·2053	16·606	295·97	993·3	0·02345
0·0845	4·1243	15·983	280·58	967·0	0·02287
0·0814	4·0442	15·373	265·81	941·9	0·02237
0·0785	3·9652	14·776	251·67	917·9	0·02179
0·0756	3·8872	14·193	238·16	895·0	0·02128
0·0729	3·8103	13·623	225·25	873·1	0·02080
0·0703	3·7345	13·066	212·98	852·1	0·02034
0·0678	3·6596	12·523	201·33	832·0	0·01992
0·0655	3·5858	11·992	190·31	812·8	0·01953
0·0633	3·5132	11·475	179·91	794·3	0·01916
0·0612	3·4415	10·971	170·13	776·6	0·01882
0·0595	3·3708	10·480	160·98	759·6	0·01851
0·0574	3·3012	10·003	152·45	743·1	0·01822
0·0557	3·2326	9·539	144·55	727·2	0·01795
0·0541	3·1651	9·088	137·27	711·8	0·01771
0·0536	3·0986	8·650	130·61	696·9	0·01750
0·0513	3·0331	8·225	124·58	682·3	0·01732
0·0501	2·9687	7·814	119·17	668·0	0·01717
0·0490	2·9053	7·415	114·48	654·0	0·01704
0·0480	2·8430	7·030	110·22	640·2	
0·0473	2·7817	6·659	106·68	626·5	
0·0465	2·7215	6·300	103·77	613·0	
0·0459	2·6623	5·955	101·47	599·5	

Druckfehler.

Seite 64 Zeile 13 von unten statt „das Volumen“ lies „die Volumina“.

Seite 128 Zeile 1 von unten statt „65·14“ lies „= 65·14“.

Seite 367 Zeile 1 von oben statt „1 + 0·0066“ lies „1 + 00366“.

BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
3 1197 20977 4519